

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :
Série:

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES
EN PHYSIQUE

SPECIALITE : ENERGETIQUE

THEME

ETUDE DE L'INFLUENCE D'UN SPRAY PYROLYTIQUE SUR LES
CARACTERISTIQUES DE COUCHES MINCES DE ZnO

Par

Messaouda KHAMMAR

Soutenue le: 08 /11 /2017

Devant le jury :

Président :	A. MOKHNACHE	Prof.	Univ. des frères Mentouri Constantine1
Rapporteur :	N. ATTAF	Prof.	Univ. des frères Mentouri Constantine1
Examineurs :	S. BENATTALAH	M.C.A.	Univ. des frères Mentouri Constantine1
	A. DJELLOUL	Prof.	Univ. Abbès Laghrour Khenchela
	A. BENHAYA	Prof.	Univ. Hadj Lakhdar Batna
	S. LAOUAR	Prof.	Univ. Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi

Remerciements

Tout d'abord, J'exprime ma plus vive gratitude à Monsieur le Professeur **N. ATTAF**, à l'Université des frères Mentouri-Constantine, pour la confiance qu'il m'a accordée, pour son accueil et son encadrement durant toute la durée de cette thèse, pour ses encouragements, sa disponibilité et son aide précieuse, en me faisant partager son grande expérience et se rendant toujours disponible malgré son travail.

J'exprime toute ma gratitude à monsieur **A.MOKHNECHE**, Professeur à l'université des frères Mentouri-Constantine de présider le Jury de Soutenance, Mlle **S. BENATTALAH**, Maitre de conférence classe A à l'université des frères Mentouri-Constantine, messieurs **A.DJELLOUL**, professeur à l'université de Khenchela, **A.BENHAYA** professeur à l'université de Batna et **S. LAOUAR** professeur à l'université d'Oum El Bouaghi pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de consacrer une partie précieuse de leurs temps pour rapporter ce travail.

Je tiens également à remercier très fortement Monsieur le Professeur **M.S. AIDA**, pour ses aides, ses idées et ses orientations scientifiques.

Je n'oublie pas mes collègues, les docteurs de laboratoire couches minces et interfaces, M. Messaoudi, L. Beddek, M. Lamri Zeggar et particulièrement mon amie la docteure S. Guitouni (**Sara**).

Un très grand merci à ma famille pour le constant et précieux soutien moral, surtout **ma mère, mes sœurs**, mon frère **Ali** et mon mari **Kamel**. Que Dieu tout-puissant, vous procure santé, bonheur, longue vie et vous protège de tout mal. À qui je n'ai jamais oublié, **mon père**, que dieu le tout-puissant lui accorde son paradis éternel, pour tous les efforts et les sacrifices qu'il n'avait jamais cessé de consentir pour mon bien-être.

M.KHAMMAR

TABLE DES MATIERES

ABREVIATIONS & SYMBOLES	I
LISTE DES FIGURES	IV
LISTE DES TABLEAUX	IX
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I

COUCHES MINCES DE ZnO

PARTIE A : COUCHES MINCES DE ZnO ET SES APPLICATIONS : ETAT DE L'ART

I.A.1. Les couches minces Les oxydes transparents et conducteurs (TCO)	5
I.A.2. Couches minces de d'oxyde de zinc (ZnO)	6
I.A.2.1. Propriétés structurales du ZnO	7
I.A.2.2. Propriétés électriques du ZnO	7
I.A.2.3. Propriétés optiques du ZnO	8
I.A.3. Applications de couche mince d'oxyde de zinc	9

PARTIE B : TECHNIQUES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

I.B.1. Méthode de caractérisation des couches minces ZnO	11
I.B.1.1. Diffractomètre (Caractérisation structurelle)	11
I.B.1.2. Microscopie électronique à balayage (Caractérisation de la morphologie de surface et composition des films)	12
I.B.1.3. Spectrophotométrie UV-Visible	13
I.B.2. Technique de synthèse des couches minces ZnO	14
I.B.2.1. Méthodes physiques	14
I.B.2.2. Méthodes chimiques	15

CHAPITRE II

ZOOM SUR LE SPRAY PYROLYSE ULTRASONIQUE (USP)

II.1. Description du dispositif de spray pyrolyse ultrasonique	16
II.2. Processus de dépôt impliqué dans le spray pyrolyse ultrasonique	17
II. 2.1. Atomisation /Génération de l'aérosol	17
II. 2.1.1. Théorie de l'atomisation ultrasonique	18
II.2.1.2. Facteurs qui influent l'atomisation par spray ultrasonique	20
II.2.1.2.1. Fréquence du générateur ultrasonique	21
II.2.1.2.2. Propriétés de liquide	21
II. 2.2. Processus de transformation des gouttelettes entre bec_substrat	22
II.2.3. Agrégation de gouttelettes et les réactions pyrolytiques sur le substrat	25
II.2.4. Types des couches minces obtenues	26
II.3. Paramètres de spray pyrolyse influents les propriétés de couches minces de ZnO :	
Revue de littératures	27
II.3.1. Température de substrat	27
II.3.2. Solution de précurseur	28
II.3.3. Temps de dépôt	29
II.3.4. Distance Bec_substrat	30
II.4. Réalisation expérimentale de dépôt de ZnO	30
II.4.1. Choix des précurseurs	30
II.4.2. Choix de substrat	30
II.4.3. Préparation des substrats	31
II.4.4. Conditions expérimentales et séries des échantillons	31

CHAPITRE III

MODELISATION DE SPRAY PYROLYSE

PARTIE A : EVAPORATION DE GOUTTELETTE : REVUE DE LITTERATURE

III.A.1. Etat de l'art	33
III.A.1.1. Evaporation d'une gouttelette d'un solvant pure	35
III.A.1.1.1. Evaporation d'une gouttelette simple	35
III.A.1.1.2. La loi D^2	36
III.A.1.1.3. Évaporation contrôlée par diffusion d'une seule gouttelette	39
III.A.1.2 Evaporation de gouttelette contenant des mélanges de solvants	40
III.A.1.3 Interactions gouttelette- gaz	41
III.A.1.4 Evaporation de gouttelettes liquides contenant des matières solides dissoutes	42
III.A.2. Evaporation des gouttelettes d'une solution dans le spray pyrolyse: Revue bibliographique.	46

PARTIE B : MODELISATION DE SPRAY PYROLYSE

III.B.1. Problème Considéré	49
III.B.2. Phase gaz (milieu de spray bec_substrat)	50
III.B.3. Phase liquide (transport et évaporation de gouttelette dans le milieu de spray)	51
III.B.3.1. Mouvement de gouttelette	52
III.B.3.2 Evaporation de la gouttelette	54
III.B.4. Point critique	58
III.B.5. Procédure numérique	59
III.B.5.1. Programme principale	60
III.B.5.2. Conditions de simulations	61

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

PARTIE A : PROPRIETES THERMOPHYSIQUES DE SOLUTIONS AQUEUSES DE ZINC

IV.A.1. Matériaux et méthodes	63
IV.A.2. Mesures des propriétés	64
IV.A.2.1. Les masses volumiques	64
IV.A.2.2. Les viscosités	65
IV.A.2.3. Les tensions de surface	66
IV.A.3. Exploitation de mesures	67
IV.A.3.1. Le nombre de Weber	68
IV.A.3.2. Le nombre de Reynolds	68
IV.A.3.3. L'enthalpie de formation de surface	69

PARTIE B : EVAPORATION DE GOUTTELETTE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE ZINC

IV.B.1. Validation du code de calcul	71
IV.B.2. Effet du paramètre de spray pyrolyse sur l'évaporation de gouttelette	72
IV.B.2.1 Effet de la nature de précurseur	72
IV.B.2.2. Effet de la concentration du sel dans la solution	76
IV.B.2.3. Effet de température du milieu lié à celle de substrat	79

PARTIE C EFFETS DE SPRAY PYROLYSE SUR LES PROPRIETES DE COUCHES MINCES ZnO

IV.C.1. Effet de la nature de précurseur	82
IV.C.1.1 Propriétés structurales	82
IV.C.1.2 Propriétés morphologiques	84
IV.C.1.3 Propriétés optiques	87
IV.C.2 Effet de la concentration du sel dans la solution	87
IV.C.2.1 Propriétés morphologiques	88
IV.C. 2.2 Propriétés optiques	88

IV.C. 3 Effet de température de substrat	89
IV.C.3.1 Propriétés structurelles	89
IV.C.3.2 Propriétés optiques	90
IV.C.3.3 Propriétés morphologiques	90
CONCLUSION GENERALRE	93
ANNEXES	96
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	101

ABREVIATIONS & SYMBOLES

ABREVIATIONS

AFM	Microscope à force atomique (<i>Atomic Force Microscope</i>).
ALD	Dépôt par couche atomique (<i>Atomic Layer Deposition</i>).
APCVD	Dépôt chimique en phase vapeur réalisée à pression atmosphérique (<i>Atmospheric Pressure Chemical VaporDeposition</i>).
CBD	Dépôt par Bain Chimique (<i>Chemical Bath Deposition</i>).
CFD	Dynamique des fluides computationnelle (<i>Computational fluid dynamics</i>)
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (<i>Chemical VaporDeposition</i>).
DRX	Diffraction des Rayons X.
FWHM	Largeur à mi-hauteur (<i>Full Width at Half Maximum</i>).
LED	Diode électroluminescente (<i>Light Emitting Diode</i>).
LPCVD	Dépôt chimique en phase vapeur réalisée à basse pression (<i>Low Pressure Chemical VaporDeposition</i>).
MEB	Microscopie Electronique à Balayage.
MOCVD	Organométallique dépôt chimique en phase vapeur (<i>Metalorganic Chemical VaporDeposition</i>).
MPCVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par micro-ondes plasma (<i>Microwave Plasma assisted Chemical VaporDeposition</i>).
NBE	Emission proche à la bande (<i>Near Band Emission</i>).
OLED	Diode électroluminescente organique (<i>Organic Light Emitting Diode</i>).
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (<i>Plasma Enhanced Chemical VaporDeposition</i>).
PLD	Ablation laser (<i>Pulsed Laser Deposition</i>).
PVD	Dépôt physique en phase vapeur (<i>Physical VaporDeposition</i>).
TCO	Oxyde transparent conducteur (<i>Transparent ConductiveOxide</i>).
UHVCVD	Dépôt chimique en phase vapeur réalisée à très basse pression (<i>Ultra High Vacuum Chemical VaporDeposition</i>).
USP	Spray pyrolyse ultrasonique (<i>Ultrasonic spray pyrolysis</i>).
UV	Ultra-Violet.
VLS	Procédé de dépôt vapeur-liquide-solide (<i>Vapor–Liquid–Solid</i>).
ZnO	Oxyde de zinc.

SYMBOLES

B_T	Le nombre de Spalding thermique
B_M	Le nombre de Spalding massique
β	Dilatation thermique
C	Concentration
C_D	Coefficient de Buoyancy
C_{ZnCl_2}	Concentration du sel
C_{vd}	Concentrations de la vapeur d'eau à la température de la gouttelette
C_{vg}	Concentrations de la vapeur d'eau à la température de l'air ambiant
c_{ps}	Chaleur spécifique du sel de précurseur
c_{pl}	Chaleur spécifique du solvant
c_{pgaz}	Chaleur spécifique du gaz
D^2	Loi du diamètre au carrée
D_d	Diamètre de la goutte
D_v	Coefficient de diffusion de la vapeur d'eau
D_{drop}	Diamètre de la gouttelette
D_{depo}	Diamètre de la gouttelette à la déposition
F_i	Force d'inertie
F_g	Force de gravité
F_{Drag}	Force de drag ou de trainée
Gr	Nombre de Grashof
H_σ	Enthalpie de formation de surface (mJ/m ²)
H	Enthalpie dissociation d'énergie (Kcal/mol)
h_m	Coefficient de transfert massique
h_T	coefficient de transfert convectif
K	Taux d'évaporation
k_{gaz}	Conductivité thermique du gaz
L_v	Chaleur latente de vaporisation
m	Masse de gouttelette
\dot{m}	Débit évaporé
m_s	Masse du solide dans la goutte
m_l	Masse du liquide dans la goutte
$M_{liquide}$	Masse molaire du liquide
M_{ZnCl_2}	Masse molaire du sel
Nu	Nombre de Nusselt
p	Pression
Pr	Nombre de Prandtl
\dot{Q}_{liq}	Flux de chaleur dans la gouttelette
\dot{Q}_{gaz}	Flux de chaleur dans le gaz environnant
r_d	Rayon de la goutte
Re	Nombre de Reynolds

R	Constant de gaz parfait
Sh	Nombre de Sherwood
Sc	Nombre de Schmidt
S_{eff}	Section efficace de la gouttelette ($S_{eff} = \pi \frac{D_d^2}{4}$)
S	Surface de la gouttelette ($S = \pi D_d^2$).
T_d	Température de la gouttelette
T_s	Température de substrat
t	Temps
Δt	temps d'incrément
$U_{r,s}$	Vitesse radiale de la vapeur à sa surface
v_d	Vitesse de gouttelette
v_{gaz}	Vitesse de gaz
V	Volume de la gouttelette
V_s	Volume du solide
V_l	Volume du liquide
v_r	Vitesse relative entre la gouttelette et l'air du milieu environnant
We	Nombre de Weber
y	Distance de déplacement entre le bec et le substrat
ρ_{goutte}	Masse volumique de gouttelette
ρ_{gaz}	Masse volumique du gaz
ρ_s	Masse volumique du solide dans la goutte
ρ_l	Masse volumique du liquide dans la goutte
μ	Viscosité dynamique
μ_{gaz}	viscosité du gaz
σ	Tension de surface ou superficielle
δ	Fraction volumique solide-liquide
δ_{crit}	Fraction critique
ε	Porosité

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure. I.1	Evolution du nombre de publications par année sur ZnO, SnO ₂ et In ₂ O ₃	6
Figure. I.2	Photographie d'un cristal naturel de zincite.....	7
Figure. I.3	Maille primitive de la phase Würtzite du ZnO	7
Figure. I.4	Structure des bandes d'énergie de ZnO	8
Figure. I.5	Consommation mondiale d'oxyde de zinc.....	9
Figure. I.6	Illustration de quelques applications de ZnO.....	10
Figure. I.7	Diffractomètre de type BRUKER-AXS type D8.....	12
Figure. I.8	Photographie du spectrophotomètre UV-Visible UV 3101 PC type Shimadzu, (Labo. LCMI, Univ. des frères Mentouri – Constantine)	13
Figure. I.9	Spectre typique de transmittance d'une couche d'oxyde de zinc.....	13

CHAPITRE II

Figure. II.1	Dispositif expérimental de la technique Spray Pyrolyse Ultrasonique. (Labo. LCMI, Univ. des frères Mentouri – Constantine).....	16
Figure. II.2	Champ acoustique théorique d'un transducteur circulaire.....	19
Figure. II.3	Formation d'une goutte à la surface.....	20
Figure. II.4	Variation du diamètre moyen des gouttes de la solution d'acétate zinc en fonction de la fréquence de l'atomiseur ultrasonique.....	21
Figure. II.5	Gouttelettes de spray pyrolyse pendant son transport du bec vers le substrat. Si la température [8] ou la taille initiale de gouttelette [9] sont changées. Quatre processus potentiels peuvent prendre (A-D).....	23
Figure. II.6	Diagramme du comportement idéalisé de nucléation montrant l'incidence, l'agrégation, et la coalescence des gouttelettes d'aérosol.....	25
Figure. II.7	Morphologies de structure de couches minces: (a) dense, (b) poreux.....	26

CHAPITRE III

Figure.III.1	Le nombre d'articles édités et mis en référence dans la base de données de Scopus entre 1964 et 2014 ayant des mots clés "gouttelette " et " évaporation " dans leurs abstracts ou titre. Les résultats sont normalisés par tout le nombre d'articles dans les catégories des sciences de "la vie, la santé, la physique "	34
Figure.III.2	Répartition des domaines concernant les sujets de " gouttelette " et de l'" évaporation" Scopus.....	34
Figure.III.3	Mécanismes d'évaporation d'une gouttelette : (a) la température de la gouttelette et l'ambiance sont initialement identiques, (b) la température de l'ambiance est plus haute que le point d'ébullition du liquide de la gouttelette.....	35
Figure.III.4	Représentation du phénomène de l'évaporation d'une goutte stagnante dans un milieu stagnant.....	36
Figure.III.5	Evolutions de séchage typiques de température de la gouttelette : D_0 diamètre initiale, D_p diamètre de particule, D_i diamètre intérieure.....	43
Figure.III.6	Phénomène de couplage gaz-gouttelette.....	50
Figure. III.7	Variations de la température de l'air selon la direction bec_substrat pour différentes températures de substrat.....	51
Figure.III.8	Modèle de déposition par spray pyrolyse (Contre courant d'air chaud).....	52
Figure.III.9	Représentation des forces appliquées sur la gouttelette en mouvement à contre courant de l'écoulement d'air.....	54

CHAPITRE IV

Figure.IV.1	(a-gauche) Viscosimètre de type d'Ubbelohde (520 20/II), (b-droite) Tensiomètre de type DUNOUY.....	64
Figure.IV.2	Variation de la masse volumique pour les trois solutions aqueuses de zinc en fonction de la concentration à une température fixe (30°C) (a) et en fonction de la température à une concentration fixe (0.05mol/l).....	65
Figure.IV.3	La dépendance de viscosité- température pour les trois solutions	

	aqueuses de zinc à une température fixe (40°C) (a) et à une Concentration fixe (0.10mol/l).....	66
Figure.IV.4	Variation de tension superficielle pour les trois solutions aqueuses de zinc ; contre la concentration à une température fixe (20°C) (a) et la température à une concentration fixe (0,10 mol/l).....	67
Figure.IV.5	Variations(a) du nombre de Weber et (b) du nombre de Reynolds en fonction de la concentration pour trois les solutions aqueuses de zinc à la température fixe à 20°C.....	69
Figure.IV.6	Variations d'enthalpie de formation de surface en fonction de la concentration pour trois solutions aqueuses de zinc.....	70
Figure.IV.7	Comparaison des résultats de modèle avec ceux de [5]: première étape d'évaporation.....	72
Figure.IV.8	Évolutions temporelle des propriétés thermodynamiques d'une gouttelette aqueuse contenant un précurseur de zinc : (a)taux d'évaporation et fraction massique, (b) diamètre et température, (c) vitesse, (d) distance de transport.....	74
Figure.IV.9	Propriétés thermophysiques de l'évaporation des gouttelettes aqueuses de Zn. Viscosité (—) et tension superficielle (----).....	75
Figure.IV.10	Processus de transport et d'évaporation de gouttelette spray lié à la nature du précurseur ; dans la déposition de couches minces ZnO ; à la même température du substrat.....	75
Figure.IV.11	Variations, en fonction du temps, des paramètres physiques des gouttelettes d'acétate de zinc avec trois concentrations initiales différents : 0.05, 0.10 et 0.15mol/l. (a) Diamètre et température (b) la distance de chute.....	77
Figure.IV.12	Propriétés thermophysiques de l'évaporation de gouttelette aqueuse d'acétate de zinc pour différentes concentrations. Viscosité (—) et tension superficielle (----).....	78
Figure.IV.13	Processus de transport et d'évaporation de gouttelette spray; lié à la concentration du sel; dans la déposition de couches minces ZnO ; à la même température du substrat.....	78

Figure.IV.14	Variation, en fonction du temps, des propriétés thermophysiques d'une gouttelette d'acétate de zinc : (a) Diamètre et température, (b) distance de transport pour trois températures de substrat : 250, 300 et 350°C.....	80
Figure.IV.15	Propriétés thermophysiques de l'évaporation de gouttelettes aqueuses d'acétate de zinc pour différentes températures de substrat. Viscosité (—) et tension superficielle (----).....	80
Figure.IV.16	Processus de transport et d'évaporation de gouttelette spray lié à la température de substrat; dans la déposition de couches minces ZnO à la même concentration du sel.....	81
Figure.IV.17	Diagramme de diffraction XRD de couches minces de ZnO préparés avec différentes sources de sel de zinc.....	83
Figure.IV.18	Taille de cristalline des différentes couches minces ZnO préparés avec différentes sources du sel de zinc.....	84
Figure.IV.19	Images MEB de couches minces ZnO préparés avec différents sels à faible concentration 0,10 mol/l: (a) acétate de zinc, (b) nitrate de zinc, (c) chlorure de zinc.....	84
Figure.IV.20	Les images MEB de la surface des films montrent l'impact des gouttelettes observées dans les couches minces ZnO déposés par spray pyrolyse ultrasonique en utilisant du sel(a) d'acétate de zinc, (b)du nitrate de zinc et (c) du chlorure de zinc	86
Figure.IV.21	Spectre de transmittance UV-visible de couches minces ZnO déposé à 300°C, 0.05mol/l en utilisant trois sels de zinc : Acétate, nitrate et chlorure.....	87
Figure.IV.22	Images MEB de couches minces ZnO préparés avec une solution d'acétate de zinc à différentes concentrations: (a) 0,05 mol / l, (b) 0,10 mol / l, (c) 0,15 mol / l.....	88
Figure.IV.23	Spectre de transmittance UV-visible de couches minces ZnO déposé à partir l'acétate de zinc à 300°C, en utilisant trois différentes concentrations du sel : 0.05, 0.10 et 0.15mol/l.....	89
Figure.IV.24	Spectres DRX des couches minces de ZnO (source d'acétate de zinc) déposés à différentes températures (250, 300 et 350°C).....	90

Figure.IV.25	Spectre de transmittance UV-visible de couches minces ZnO déposé à partir l'acétate de zinc à 0.05mol/l, en différentes températures de substrat.....	91
Figure.IV.26	Images MEB de couches minces ZnO préparées avec une solution d'acétate de zinc à différentes températures : (a) 250°C, (b) 300°C et (c) 350°C.....	91

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE II

Tableau II.1	Caractérisations des atomiseurs utilisées dans le dépôt par spray pyrolyse...	18
Tableau II.2	Effets des propriétés du liquide sur la taille moyenne de la gouttelette.....	22
Tableau II.3	Conditions de déposition des différentes couches minces de ZnO.....	32

CHAPITRE III

Tableau III.1	Conditions initiales d'une gouttelette de solution aqueuse de zinc selon les conditions de dépositions par spray pyrolyse ultrasonique.....	62
Tableau III.2	Différents séries des échantillons numériques de simulation d'évaporation de gouttelette de zinc.....	62

CHAPITRE IV

Tableau IV.1	Propriétés de gouttelette charbon-eau	72
Tableau IV.2	Données thermodynamiques au point critiques de l'évaporation des gouttelettes à base de trois précurseurs de zinc pendant la chute dans l'espace bec_substrat aux conditions ($T_s=300^\circ\text{C}$ et 0.1 mol/l).....	76
Tableau IV.3	Données thermodynamiques au point critique de l'évaporation des gouttelettes à base d'acétate de zinc pour trois concentration pendant la chute dans l'espace bec_substrat aux conditions ($T_s=300^\circ\text{C}$).....	79
Tableau IV.4	Données thermodynamiques au point critiques de l'évaporation des gouttelettes à base d'acétate de zinc pour trois température de substrat pendant la chute dans l'espace bec_substrat aux conditions (0.10 mol/l)...	81

ANNEXES

Tableau AI.1	Propriétés des différents paramètres utilisés dans la simulation d'évaporation d'une gouttelette de solutions aqueuse de zinc.....	96
---------------------	--	----

Tableau AII.2	Corrélations empiriques de propriétés thermophysiques optimisées à partir de nos mesures.....	97
Tableau AII.1	Mesures de températures pour le cas de pastille d'acétate de zinc.....	100
Tableau AII.2	Mesures de températures pour le cas de pastille de nitrate de zinc.....	100
Tableau AII.3	Mesures expérimental de la conductivité thermique et la chaleur spécifique des sels de zinc sous forme des pastilles.....	99

Introduction générale

En raison des avancées technologiques dans la synthèse et la caractérisation des couches minces, l'étude de la matière sous cette forme réduite est devenue un sujet d'actualité. Cette investigation a donné naissance à une avancée technologique importante dans le domaine de réalisation de matériaux nouveaux, aussi bien dans les méthodes de synthèse que dans les techniques de caractérisations. Cet effort mondial est traduit par le nombre croissant de publications dans la recherche fondamentale et expérimentale en rapport avec les couches minces et leurs applications.

Pendant les dernières décennies, les couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) ont émergés en tant qu'un des matériaux les plus prometteurs des oxydes transparents conducteurs. Ceci est motivé par ses propriétés optiques et électriques intéressantes, sa haute stabilité chimique et mécanique, ainsi que son abondance et son non toxicité. Ces avantages ont favorisés les couches minces de ZnO de devenir le candidat potentiel pour plusieurs applications optoélectronique telles que les cellules solaires [1], les activités antibactériennes [2], les capteurs à gaz [3], la photocatalyse [4], les dispositifs piézoélectriques [5] et les détecteurs ultraviolets [6].

Diverses techniques ont été employées pour produire les couches minces de ZnO, parmi elles les méthodes chimiques en phase vapeur (CVD), les méthodes physiques en phase vapeur (PVD) et, tout récemment, les méthodes chimiques en phase liquide. Ces dernières sont plus simples et moins couteuses. Elles sont basées sur des précurseurs composés d'un solvant dans lequel on fait dissoudre un ou plusieurs produits chimiques sources, avec les concentrations désirées. Les plus importantes techniques employant ce processus sont: sol-gel [7], électrodéposition [8], dépôt en bain chimique [9] et l'atomisation pyrolytique (spray) [10]. Dans ces techniques, Les propriétés de couches minces dépendent fortement de leurs microstructures qui sont le résultat, en grande partie, des propriétés thermophysiques des solutions utilisées et les réactions chimiques activées par pyrolyse qui en déroulent sur la surface du substrat. Cependant, on note qu'il

Il y a un manque sérieux d'études traitant l'effet des paramètres de dépôt sur les propriétés thermophysiques de la solution de départ.

Le présent travail de thèse a pour objectif d'étudier le processus de spray pyrolyse ultrasonique (USP) dans la déposition des couches d'oxydes de zinc (ZnO). Il couvre les principales étapes dans le processus, en partant du précurseur (solution en passant par la phase intermédiaire de transport et d'évaporation des gouttelettes jusqu'à la croissance et la formation des couches minces. Ces trois étapes sont schématisées, ci-dessous sur figure In.1, par un organigramme généralisé sur le procédé USP.

L'étude du processus de dépôt adoptée dans cette thèse est composée d'une chaîne logique de trois étapes principales :

(Etape I) : Les couches minces de ZnO élaborées par spray pyrolyse ultrasonique, commence par la préparation des solutions chimiques sources du matériau à élaborer et l'étude de leurs propriétés thermophysiques qui entrent dans le contrôle et le traitement de la qualité des couches minces de ZnO. Les principaux précurseurs sont des solutions aqueuses inorganiques des sels de zinc (acétate, nitrate et chlorure) dissous dans de l'eau distillée.

(Etape II) : Elle commence par l'atomisation de la solution en fines gouttelettes par ultrason, puis leur transport et éventuellement leur évaporation partielle ou totale dans un milieu formé d'un gaz chaud (air) en convection naturelle à contre-courant. Cette partie s'appuie sur des mesures de la température et de la vitesse de l'air dans l'espace bec-substrat. Elle comporte aussi une partie d'étude fondamentale et numérique importante. Cette dernière consiste à l'établissement d'un bilan énergétique qui étudie le transport et l'évaporation de la gouttelette dans cet espace ainsi que les conditions aux limites qui lui sont associées. Nous avons développé un programme de simulation numérique, basé sur la méthode de Runge Kutta d'ordre 4, qui résout ce problème et nous a permis de suivre l'évolution de transfert de chaleur et de masse de la gouttelette jusqu'à une certaine limite imposée de la fraction massique liquide /sel.

(Etape III) : Arrivée des gouttelettes sur la surface chaude du substrat où elles subissent des réactions chimiques par pyrolyse pour donner naissance à la croissance du film ZnO désiré. Cette étape se termine par la réalisation de diverses caractérisations du

matériau sur le plan structural, morphologique et optique afin de corroborer ses propriétés à celles des résultats obtenus dans les étapes précédentes.

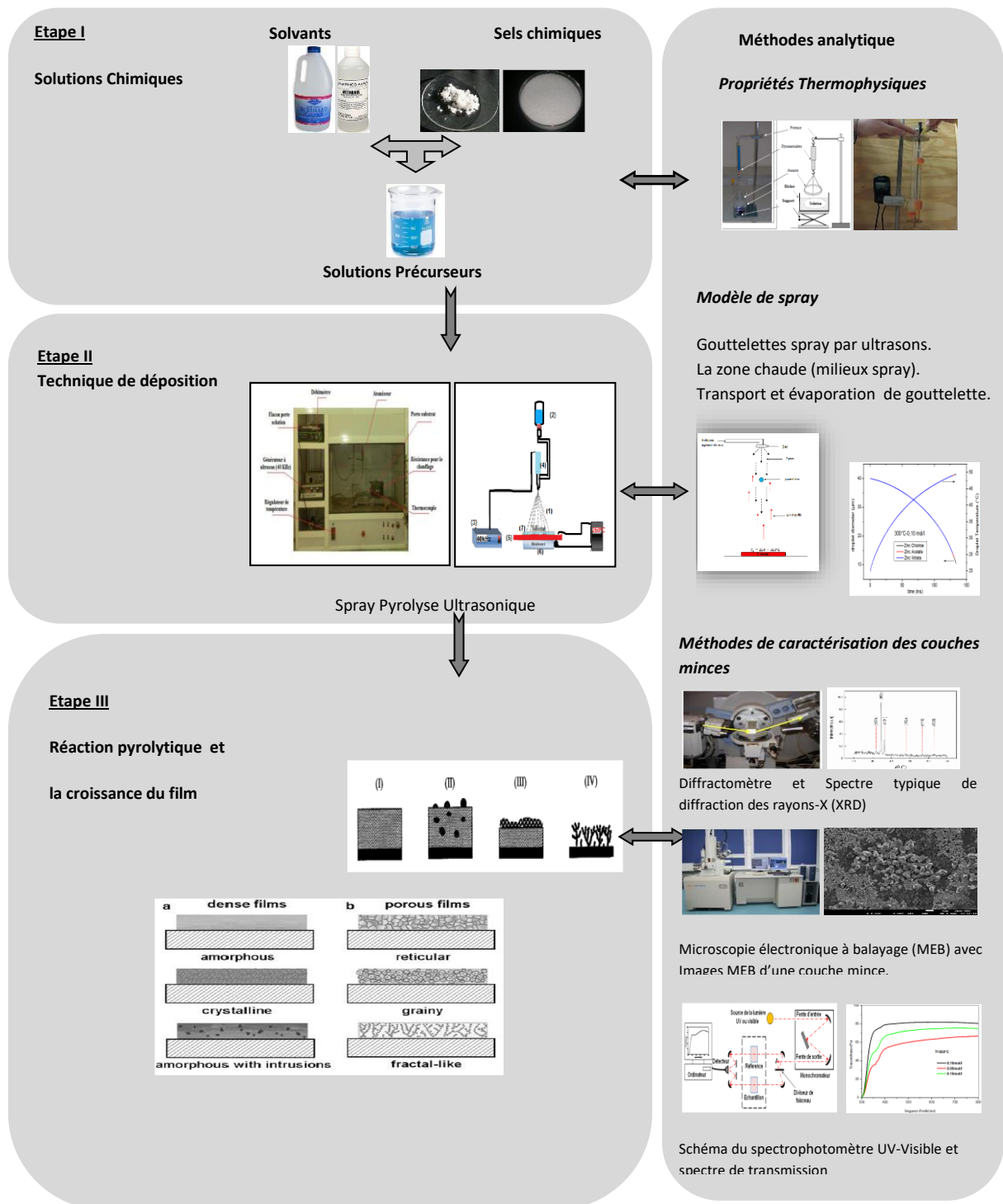


Figure In.1: Organigramme d'un processus typique d'un spray pyrolyse ultrasonique. Il montre schématiquement les différentes étapes de transformation commençant par la synthèse de solution, suivie du dépôt et de la cristallisation par l'intermédiaire de transport et d'évaporation de gouttelettes. Des méthodes analytiques fréquemment appliquées sont montrées du côté droit.

Ce manuscrit de thèse est organisé en quatre chapitres encadrés par une introduction et une conclusion générale:

Le premier chapitre, est divisé en deux parties. La première est consacrée à une brève recherche bibliographique sur l'oxyde de zinc ainsi que son importance dans le développement de l'industrie optoélectronique, suivie d'une revue sur les propriétés fondamentales de l'oxyde de zinc. Et enfin, nous présentons quelques applications potentielles du ZnO dans la technologie. Dans la deuxième partie, nous décrivons les différentes techniques de réalisation et de caractérisations des couches minces ZnO.

Dans le deuxième chapitre, nous exposons un zoom sur la technique de dépôt par spray pyrolyse ultrasonique (USP) adoptée dans ce travail. Ensuite, nous donnons une revue de littérature sur les paramètres de spray pyrolyse les plus influents sur les propriétés de couches minces de ZnO. Finalement, nous présentons les conditions expérimentales dans lesquelles ce travail de thèse s'est déroulé et les différentes étapes suivies pour l'élaboration des films minces ZnO.

Le troisième chapitre est consacré, en premier lieu, à un état de l'art sur les différents sujets qui traitent l'étude de l'évaporation d'une gouttelette et les différents modèles théoriques trouvés dans la littérature. Ainsi, une revue particulière sur l'évaporation d'une gouttelette d'un spray pyrolyse utilisé dans le dépôt de couches minces a été donnée. En second lieu, nous présentons un modèle de transport et d'évaporation d'une gouttelette de solution aqueuse de zinc qui se déplace dans un milieu chaud: effets des paramètres de spray sont étudiés et les propriétés thermodynamiques sont optimisées.

Dans le dernier chapitre, nous présentons et discutons les résultats des propriétés de la solution aqueuse de zinc utilisées dans l'élaboration des couches minces ZnO et nous décrivons les influences des paramètres de spray sur les caractéristiques d'une gouttelette d'une solution de zinc pendant son transport avec ou sans évaporation dans l'espace bec_substrat. Nous présentons également les propriétés morphologiques, structurelles et optiques des couches minces ZnO déposées. Enfin, des corrélations entre les propriétés des solutions et les caractéristiques de la gouttelette avec celle de la couche mince sont investiguées.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de travail.

Chapitre I

COUCHES MINCES DE ZnO

Couches minces de ZnO et ses applications: Etat de l'art

Techniques de synthèse et de caractérisation

Ce chapitre sera consacré à :

Partie A : la description d'un état de l'art sur l'oxyde de zinc (ZnO), ainsi que les principaux domaines de son application y seront également rapportés.

Partie B : Une synthèse sur les différentes techniques d'élaboration de couches minces ZnO. L'ensemble des méthodes de caractérisations utilisées dans cette étude tels que les appareils de mesures par: Diffraction des rayons X (DRX) (Structure), microscopie électronique à balayage (MEB) (morphologie), spectroscopie UV-visible (propriété optique : transmission).

PARTIE A

COUCHES MINCES DE ZnO ET SES APPLICATIONS : ETAT DE L'ART

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en centaines de nanomètres. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif, on néglige, généralement avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnalité sera exacerbé, et, qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, elle est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même si, après coup, il arrive parfois que l'on puisse séparer le film mince du dit support). En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée.

I.A.1. Les couches minces d'oxydes transparents et conducteurs (TCO)

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont des matériaux prometteurs. Depuis la découverte au début du siècle de la double propriété de conductivité électrique et de transparence dans le domaine du visible [1], la recherche sur les développements des TCO s'est vraiment intensifiée à partir des années 80. Ils sont des matériaux utilisés comme une base de développement des contacts avant dans les cellules solaires photovoltaïques multicouches.

Un des facteurs illustrant l'activité liée à une recherche spécifique est le nombre de publications éditées par année portant sur ces matériaux. La figure I.1 montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc (ZnO), d'indium (In_2O_3) et d'étain (SnO_2)

depuis les années 90 jusqu'en 2013 [2]. Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont montré les meilleures propriétés.

Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment. L'explication peut venir du fait que ce dernier est aussi utilisé dans de nombreuses applications optoélectroniques telles que les diodes électroluminescentes (LED) émettant dans les UV. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes. Néanmoins, de nombreux autres oxydes métalliques existent avec des propriétés plus ou moins similaires.

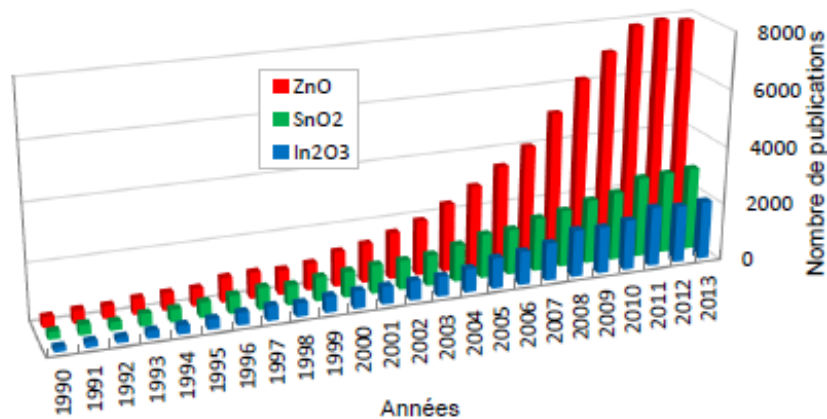


Figure I.1 : Evolution du nombre de publications par année sur ZnO, SnO2 et In2O3 [2].

I.A.2. Couches minces de d'oxyde de zinc (ZnO)

Dans la famille des matériaux d'oxydes transparents conducteurs, l'oxyde de zinc (ZnO) est considéré comme le plus intéressant à cause de ses bonnes propriétés optoélectroniques ainsi qu'à son abondance dans la nature et son non toxicité.

Dans cette partie nous présentons un état de l'art des propriétés structurales, optiques et électriques de l'oxyde de zinc. Le ZnO est un matériau possédant diverses propriétés le permettant d'être utilisé, depuis des siècles, à de multiples applications. C'est un semi-conducteur à large bande interdite qui émet de la lumière dans l'ultraviolet (UV) autour de 374 nm à température ambiante. Le regain d'intérêt que la communauté des semi-conducteurs porte au ZnO ces dernières années peut être expliqué par son faible coût et l'importance de l'énergie de liaison de son exciton qui ont fait de lui un bon candidat pour de nombreuses applications optoélectronique dans l'UV.

I.A.2.1. Propriétés structurales du ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) que l'on trouve dans la nature est connu sous le nom de *Zincite* (Figure I.2). Il se cristallise généralement selon la phase hexagonale compacte B4 (Würtzite) [3]. Cependant il peut être synthétisé selon la phase cubique B3 (Blende) lorsqu'il est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. L'application d'une grande pression hydrostatique (10-15 GPa) au ZnO de structure Würtzite, le transforme en phase B1 (Rocksalt) qui est métastable.



Figure I.2 : Photographie d'un cristal naturel de zincite

Le ZnO de structure hexagonale compacte Würtzite peut être décrit par l'alternance de deux réseaux de type hexagonal compact l'un de Zn^{2+} et l'autre d' O^{2-} (Figure I.3). Les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par $a = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,2 \text{ \AA}$ [4]

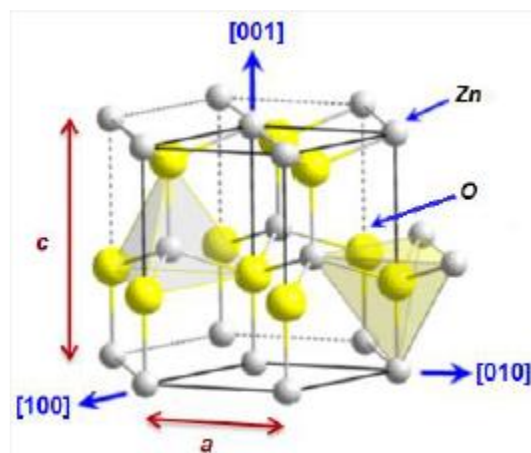
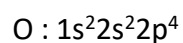
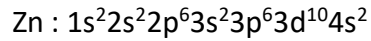


Figure I.3 : Maille primitive de la phase Würtzite du ZnO.

I.A.2.2. Propriétés électriques du ZnO

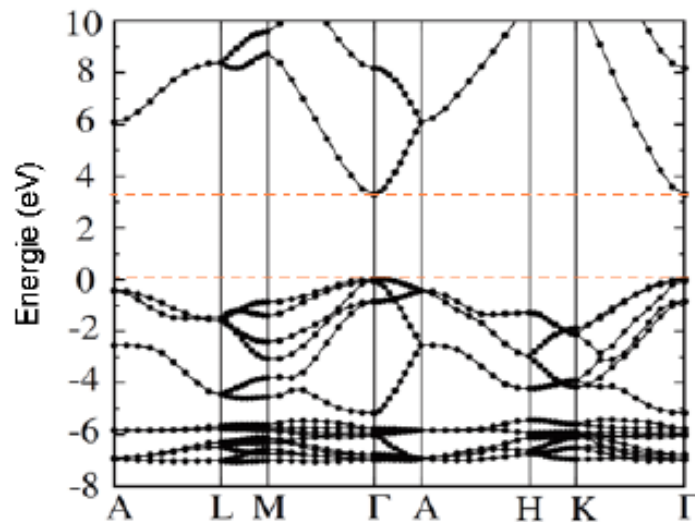
Les structures électroniques de l'oxygène et du zinc sont :





Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La Figure I.4 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états 2p de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états 4s du Zinc.



1.

Figure I.4 : Structure des bandes d'énergie de ZnO

Le diagramme de bande montre que l'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [5]. Cette énergie appelée également *gap* correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type *n* qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, le gap peut passer de 3,30 à 3,39 eV [6].

I.A.2.3. Propriétés optiques du ZnO

Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultraviolets. Il est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est égal à 2 [7]. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration, il varie entre 1,90 et 2,20 [20]. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute

énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons.

Concernant la transmission des films de ZnO, elle est en moyenne supérieure à 80% dans le visible et sensiblement indépendante de l'épaisseur.

I.A.3. Applications de couche mince d'oxyde de zinc

A cause de la diversité de ses propriétés physico-chimiques, l'oxyde de zinc est largement utilisé dans de nombreux domaines. Il joue un rôle très important dans une large gamme d'applications, allant de pneus à la céramique, de produits pharmaceutiques à l'agriculture, de l'optoélectronique aux produits chimiques. La Figure I.5 montre la consommation mondiale d'oxyde de zinc par région [8].

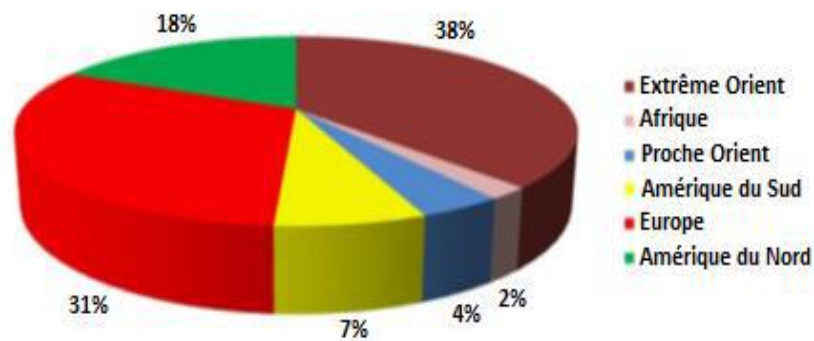


Figure I.5 : Consommation mondiale d'oxyde de zinc.

L'oxyde de zinc en couches minces occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [9], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [10].

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [11,12].

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes [13] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen *et al.* [14] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition à ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques (Figure I.6) [15].



Figure I.6 : Illustration de quelques applications de ZnO.

PARTIE B

TECHNIQUES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION

I.B.1. Méthode de caractérisation des couches minces ZnO

La caractérisation des échantillons élaborés et étudiés dans le cadre de cette thèse sont : les caractérisations UV visible, la Diffraction des Rayons X (DRX), et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) effectuées au niveau du laboratoire LCMI de l'université des frères Mentouri Constantine et à l'université El BEZ-Sétif.

I.B.1.2. Diffractomètre (Caractérisation structurelle)

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude cristallographique des solides ayant des structures ordonnées (cristaux) provoquent un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées.

Les couches d'oxyde de zinc préparées ont été analysées par diffraction de rayons X en utilisant le diffractomètre BRUKER-AXS type D8 (figure I.7) au Laboratoire des Couches Minces et Interfaces - Université frères Mentouri Constantine.

La technique de diffraction des rayons X est un processus principal pour caractériser les matériaux. Elle donne des renseignements sur l'état de cristallisation, l'orientation préférentielle et les paramètres de maille. Cette technique repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X monochromatique, émis par une source, avec l'échantillon à analyser. Un détecteur reçoit le faisceau diffracté par cet échantillon et on enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée, de distance interréticulaire d_{hkl} , responsable de la diffraction sous l'angle θ et vérifiant la loi de Bragg [16]:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (I.1)$$

Avec :

$d_{hkl}[\text{Å}]$: Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl) .

$\theta[^\circ]$: Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réflexion.

λ [Å]: Longueur d'onde du faisceau de rayons X (1.541838 Å).



Figure I.7. Diffractomètre de type BRUKER-AXS type D8.

Laboratoire des Couches Minces et Interfaces - Université frères Mentouri – Constantine.

En mesurant la largeur des pics à mi-hauteur (FWHM), il est possible de comparer la taille moyenne des cristallites composant les couches étudiées. Pour ce calcul, nous avons utilisé la formule de Debye Scherrer [17]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (I.2)$$

Où :

D [Å]: Taille moyenne des cristallites.

β [rad]: Largeur à mi-hauteur.

θ [°]: Angle de diffraction.

λ [Å]: Longueur d'onde de la raie $\text{CuK}\alpha 1$.

I.B.1.3. Microscopie électronique à balayage (Caractérisation de la morphologie de surface et composition des films)

Il existe de nombreuses méthodes permettant de faire une caractérisation morphologique et qualitative des couches minces de ZnO. La microscopie électronique à balayage (MEB) est parmi les différentes techniques la plus performante pour l'observation de la texture et l'étude de la qualité optique des surfaces des couches minces. La morphologie de nos couches minces a été observée avec un microscope

électronique à balayage de type *FEG 7600F JEOL*. Les détails de principe de cette technique peut trouver dans la littérature [18].

I.B.1.4. Spectrophotométrie UV-Visible

Les spectres de transmission ont été réalisés avec un spectromètre UV-Vis de type *UV-3101 PC-SHIMADZU* (Laboratoire des Couches Minces et Interfaces –Université frères Mentouri – Constantine) (Figure I.8). Il est constitué de lampes comme sources lumineuses qui couvrent toute la gamme de longueur d'onde entre l'UV et le proche IR, de monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde et de détecteurs. Ce spectromètre est équipé d'un double faisceau qui permet de soustraire l'influence du substrat et d'acquérir le spectre de transmission de la seule couche étudiée. La gamme spectrale explorée s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 200$ jusqu'à 800 nm avec une résolution de 5 nm .



Figure I.8 : Photographie du spectrophotomètre UV-Visible UV 3101 PC type Shimadzu, (Labo. LCMI, Univ. des frères Mentouri – Constantine)

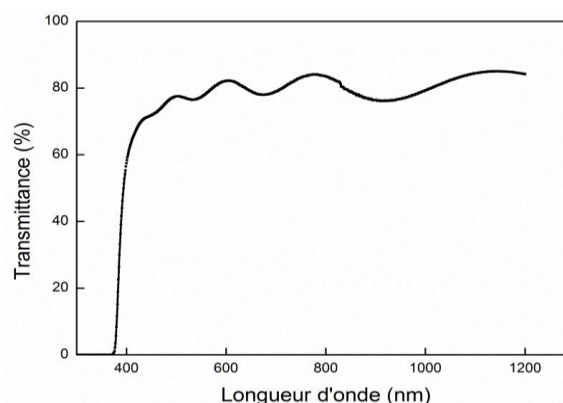


Figure I.9 : Spectre typique de transmittance d'une couche d'oxyde de zinc.

Le graphique de la figure I.9 donne l'exemple d'un spectre typique de transmission d'un dépôt d'oxyde de zinc. T étant défini comme la valeur de la moyenne de la

transmission dans le domaine du visible, *i.e.* de 400 nm à 800 nm. Dans cet exemple, T est de l'ordre de 80 %.

I.B.2. Technique de synthèse des couches minces ZnO

Toute application de ZnO exige des propriétés physiques spécifiques qui dépendent de la technique de sa préparation et des conditions expérimentales utilisées. En général, les techniques de synthèse des couches minces de ZnO peuvent être divisées en deux groupes : les méthodes chimiques et les méthodes physiques. Chacune de ces méthodes peut être orientée vers le choix de la nature du processus qui répond le mieux aux propriétés désirées.

I.B.2.1. Méthodes physiques

Dans le dépôt physique en phase vapeur ("Physical Vapor Deposition" *PVD*), le matériau est élaboré par extraction de la matière. L'avantage du dépôt physique est qu'il peut non seulement être utilisé pour déposer des films métalliques, des composés, mais aussi des alliages, des céramiques, des semi-conducteurs ou encore des polymères [19]. Ces procédés sont contrôlables et ne produisant pas de pollution, ce qui donnent des couches avec de meilleurs qualités. Cette technologie est largement appliquée dans l'industrie, l'aérospatial, l'électronique, l'optique et la mécanique [19]. Ces méthodes physiques sont classées en deux processus:

➤ *Le processus thermique* : ce processus consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé sur le substrat par condensation. Suivant le type de chauffage utilisé, on peut citer l'évaporation par effet Joule [20], l'évaporation par faisceau d'électrons [21], l'implantation ionique [22], l'ablation Laser ("*Pulsed Laser Deposition*" *PLD*) [23] et l'épitaxie par jets moléculaires ("*Molecular Beam Epitaxy*" *MBE*) [24].

➤ *Le processus par plasma* : ce processus consiste à bombarder la surface du matériau à déposer par les ions d'un gaz neutre. Lors du choc de ses derniers sur la surface de la cible, ceux-ci communiquent leur énergie cinétique et provoquent l'éjection de particules du matériau dans le milieu plasma avant de se déposer sur le substrat. L'ionisation des atomes du gaz neutre est obtenue par chocs avec les électrons libres qui

sont accélérés par la différence de potentiel appliquée entre la cathode (cible) et la masse (substrat). Il existe plusieurs types de systèmes de dépôt par plasma tels que : la pulvérisation cathodique DC [25], la pulvérisation cathodique RF [26], la pulvérisation cathodique triode (PCT) [27], la pulvérisation cathodique magnétron pulsé à haute puissance ("*High Power Impulse Magnetron Sputtering*" HIPIMS) [28], la pulvérisation par faisceau d'ions ("*Ion-beam Sputtering*" IBS) [29] et le dépôt assisté par faisceau d'ions ("*Ion Beam Assisted Deposition*" IBAD) [30].

I.B.2.2. Méthodes chimiques

Le dépôt chimique en phase vapeur ("*Chemical Vapor Deposition*" CVD) consiste à élaborer le matériau par réaction chimique, ou décomposition de molécules. On peut distinguer deux processus de dépôt chimique :

➤ *Le processus de dépôt en milieu d'un gaz réactif* : c'est une méthode de dépôt sous vide. La réalisation des couches désirées est obtenue à partir d'un ou de plusieurs précurseurs en phase gazeuse qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat. Il existe dans la littérature plusieurs types de CVD qui diffèrent les uns des autres par les conditions mises pour l'initiation des réactions chimiques. Selon la pression totale, on peut citer les techniques suivantes : CVD réalisée à pression atmosphérique ("*Atmospheric pressure CVD*" APCVD) [31], CVD réalisée à basse pression ("*Low-pressure CVD*" LPCVD) [32] et CVD réalisée à un vide très poussée ("*Ultrahigh vacuum CVD*" UHV CVD) [33]. Il existe aussi d'autres techniques de CVD comme : CVD assisté par plasma ("*Plasma-Enhanced CVD*" PECVD) [34], organométallique CVD ("*Metalorganic CVD*" MOCVD) [35], micro-ondes CVD assisté par plasma ("*Microwave plasma-assisted CVD*" MPCVD) [36], le procédé vapeur liquide- solide ("*vapor-liquid-solid method*" VLS) [37] et le dépôt par couche atomique ("*Atomic Layer Deposition*" ALD) [38].

➤ *Le processus de dépôt en milieu liquide* : c'est une méthode de dépôt des films minces basée sur la réaction directe sur la surface de substrat, d'un ou de plusieurs précurseurs en phase liquide. Parmi ces méthodes nous citons : spray pyrolyse ultrasonique [39], spray pyrolyse pneumatique [40], sol-gel [41], électrodéposition [42], Bain chimique (CBD) [43], Hydro-thermique [44] et croissance chimique aqueuse (ACG) [45].

ZOOM SUR LA TECHNIQUE SPRAY PYROLYSE ULTRASONIQUE (USP)

Dispositif de spray pyrolyse ultrasonique.

Revue de littérature: Paramètres de spray pyrolyse.

Procédure et conditions de réalisation des couches minces de ZnO.

Ce chapitre est consacré à :

En premier lieu, nous décrivons, en détail, la technique de dépôt adoptée (Spray pyrolyse ultrasonique) : Atomisation /Génération d'aérosols (Théorie de l'atomisation ultrasonique, Facteurs qui influent l'atomisation par spray ultrasonique), Processus de transformation des gouttelettes entre bec et substrat, Agrégation de gouttelettes et les réactions pyrolytiques sur le substrat.

En suite, une revue bibliographique sur les paramètres influents du procédé spray pyrolyse sur les propriétés des couches minces de ZnO a été adressée.

Finalement, nous présentons la procédure et les conditions de réalisation des couches minces de ZnO.

Le dépôt des couches minces de ZnO avec des propriétés spécifiques nécessite le bon choix de la technique ainsi qu'un contrôle judicieux des conditions d'élaboration. Ce choix fait intervenir plusieurs critères comme: la nature du précurseur, la vitesse de croissance du film, l'épaisseur de la couche, la qualité du matériau, la densité de la couche, l'adhérence du dépôt sur le substrat, et enfin, il faut prendre en considération la reproductibilité et le coût de la réalisation.

Dans notre étude, nous avons retenu la méthode spray pyrolyse ultrasonique (USP) qui est une technique très prometteuse à cause de sa simplicité, la possibilité de choisir et de mélanger plusieurs précurseurs avec différentes concentrations, la réaction est contrôlable sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique et surtout de son faible coût [1].

II.1. Description du dispositif de spray pyrolyse ultrasonique

Le dispositif expérimental exploité dans ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université des frères Mentouri-Constantine. Il est construit à partir d'éléments simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films minces de ZnO relativement homogènes. Le montage du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure II.1.

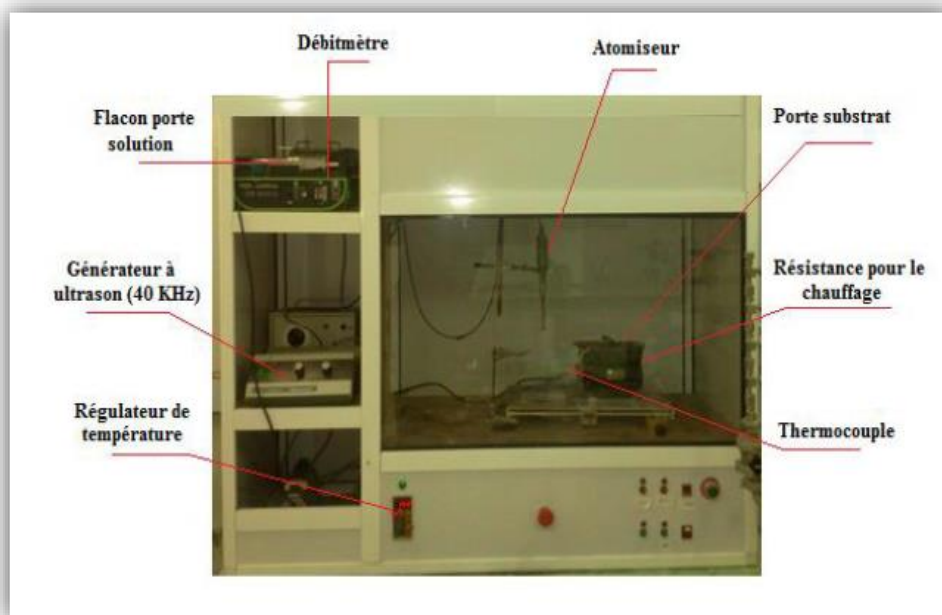


Figure II.1 : Dispositif expérimental de la technique Spray Pyrolyse Ultrasonique. (Labo. LCMI, Univ. des frères Mentouri – Constantine1).

Les principaux éléments du montage sont :

Un porte substrat : C'est un plateau en acier de diamètre 25 cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être ajustée à l'aide d'un régulateur de température numérique relié à un thermocouple de type K. La température consigne peut être fixée de la température ambiante jusqu'à 500 °C.

Un porte solution : C'est un système pousse seringue à débit réglable de la solution source qui alimente l'atomiseur ultrasonique.

Un générateur à ultrason: Il permet de fractionner la solution au niveau de l'atomiseur en un jet de gouttelettes très fines. Ce dernier est placé sur un support à hauteur bec_substrat contrôlable.

II.2. Processus de dépôt impliqué dans le spray pyrolyse ultrasonique

Il existe plusieurs processus physico-chimiques qui se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation du film par spray pyrolyse pour que ceux-ci soient modélisés d'une manière simple. Ceux-ci incluent l'atomisation de la solution de précurseur, le transport et l'évaporation des gouttelettes dans l'air chaud, leur étalement sur le substrat, le séchage, la décomposition du sel précurseur et se termine par les réactions pyrolytiques qui donnent naissance au film mince. La compréhension de ces processus contribuera à améliorer la qualité du film. Ainsi, le dépôt de film mince par spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales: atomisation de la solution de précurseur, transport de l'aérosol résultant et décomposition pyrolytique du précurseur sur la surface du substrat.

II.2.1. Atomisation /Génération de l'aérosol

La technique de spray-pyrolyse consiste à entraîner un aérosol, créé à partir d'une solution chimique contenant les précurseurs.

Un aérosol est un ensemble de particules, solides ou liquides, d'une substance chimique en suspension dans un milieu gazeux. Dans notre cas, il s'agira de fines gouttelettes de solvant (liquide) contenant le(s) précurseur(s) chimique(s) que l'on souhaite acheminer jusqu'au substrat. Dans la plupart des cas, la solution initiale consiste à mettre un composé chimique qui contient la source du matériau à déposer

dans un solvant. En générale, le Nitrate, le Chlorure ou l'acétate sont typiquement choisis comme des précurseurs des oxydes métalliques (comme le ZnO) qui peuvent être dissous dans des solvants aqueux et/ou alcooliques. En outre, la taille de gouttelette de l'aérosol dépend généralement de la méthode d'atomisation, qui détermine alternativement la qualité du film. Il y a trois types principaux d'atomiseurs [2]: électrostatique, pneumatique et ultrasonique.

Table II.1:Caractérisations des atomiseurs utilisées dans le dépôt par spray pyrolyse [2].

Atomiseur	Taille de goutte (μm)	Débit (cm^3/min)	Vitesse de goutte (m/s)
Pneumatique	10-100	3-non limite	5-20
Ultrasonique	1-100	<2	0.2-0.4
Electrostatique	0.1-100		

II.2.1.1. Théorie de l'atomisation ultrasonique

Nous allons expliquer les phénomènes physiques mis en jeu pour réaliser l'atomisation d'un point de vue théorique: du transducteur à la génération des gouttes par ultrason.

La céramique piézoélectrique est un transducteur, i.e. un dispositif convertissant une grandeur physique en une autre, électrique en onde mécanique. Les hypothèses suivantes ont été faites sur le transducteur [3]:

- émetteur vibrant circulaire.
- émission harmonique continue.
- milieu de propagation homogène, isotrope et dispersif.

D'après les hypothèses ci-dessus, l'onde acoustique émise par le piézoélectrique a l'allure représentée sur la figure II.2. Les courbes rouges représentent l'évolution du champ acoustique en fonction de la distance au transducteur. La courbe bleue, quant à elle, symbolise le maximum de ce champ. La distance caractéristique l_0 représente la position du maximum de ce champ par rapport au transducteur. Si la hauteur de liquide recouvrant le transducteur est située à la distance l_0 , alors l'atomisation sera optimale. Cette distance l_0 est définie selon la formule suivante [3] :

$$l_0 = \frac{D_{trans}^2}{4.\lambda} \quad (II.1)$$

Où :

D_{trans} : Le diamètre du transducteur ultrasonique

λ : la longueur d'onde de propagation du champ acoustique

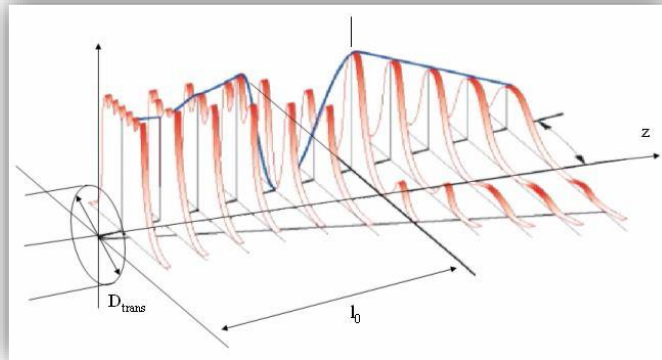


Figure II.2 : Champ acoustique théorique d'un transducteur circulaire.

Une fois l'onde acoustique transmise, deux phénomènes peuvent créer l'atomisation ultrasonique de la solution à la surface du liquide : **la cavitation** et **les ondes capillaires**.

Tout d'abord, **la cavitation** se produit pour des systèmes de hautes fréquences et hautes intensités (>100 kHz) [4]. Elle est considérée comme une perturbation par rapport aux phénomènes d'ondes capillaires de surfaces et provoquent simplement un élargissement de la distribution de la taille des gouttes [5].

Ensuite, le phénomène **d'ondes capillaires** à la surface a été étudié en premier par Lord Kelvin au XIX^{ème} siècle. Il établit la relation de la vitesse v de propagation d'une onde à la surface d'un liquide en fonction de sa longueur d'onde λ_s telle que :

$$v = \lambda_s f_s = \sqrt{\left(\frac{\lambda_s g}{2\pi} + \frac{2\pi\sigma}{\rho\lambda_s}\right) \tanh\left(\frac{2\pi h}{\lambda_s}\right)} \quad (II.2)$$

Où :

f_s : La fréquence de l'onde à la surface du liquide,

λ_s : La longueur d'onde à la surface du liquide

σ : La tension de surface du liquide

h : La hauteur entre le transducteur et la surface du liquide

ρ : La masse volumique du liquide

g : L'accélération de la pesanteur

Cette relation traduit la propagation d'une onde de surface avec deux composantes : une composante gravitationnelle (le terme avec g) et une composante capillaire (le terme avec σ).

En 1962, **Lang** [6] reprend ces travaux et relie alors la longueur d'onde de l'onde de surface avec la fréquence d'excitation du piézoélectrique f . Il pose que la fréquence du piézoélectrique est la moitié de la fréquence en surface soit $f_s = \frac{f}{2}$. De plus, Lang continue avec les hypothèses suivantes :

- L'épaisseur du liquide est faible dans des systèmes ultrasoniques, soit :

$$\tanh\left(\frac{2\pi h}{\lambda_s}\right) \cong 1 \tag{II.3}$$

- La force de gravité est négligeable devant la force capillaire, soit :

$$\frac{\lambda_s g}{2\pi} \ll \frac{2\pi\sigma}{\rho\lambda_s} \tag{II.4}$$

D'après ces considérations, Lang obtient la formule suivante pour l'expression de la longueur d'onde en fonction des paramètres du liquide et de la fréquence f du transducteur :

$$\lambda_s = \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{II.5}$$

Lang déduit de ces expériences **un facteur empirique** de l'ordre de 0.34 entre le diamètre d'une goutte D et la longueur d'onde λ_s . Ainsi, nous retrouvons la formule de Lang suivante :

$$D = 0.34 \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{II.6}$$

La figure II.3 ci-dessous illustre **le phénomène de la formation d'une goutte** :

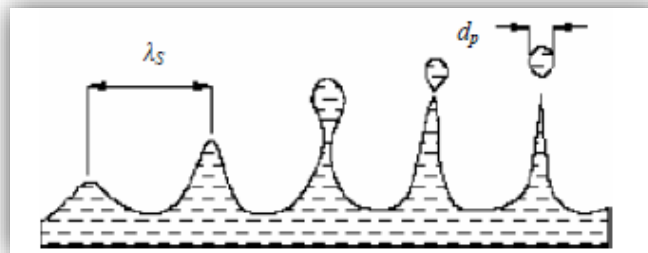


Figure II.3 : Formation d'une goutte à la surface.

II.2.1.2. Facteurs qui influent l'atomisation par spray ultrasonique

D'après la formule de Lang, le diamètre moyen d'une gouttelette générée par un atomiseur ultrasonique dépend de la fréquence du générateur ultrasonique et les propriétés (σ , ρ) du liquide.

II.2.1.2.1. Fréquence du générateur ultrasonique

Il est bien connu que les tailles des gouttelettes produites par le générateur ultrasonique soient inversement proportionnelles à sa fréquence [7]. En utilisant la formule de Lang avec les paramètres d'une solution aqueuse de zinc (acétate de zinc) $\rho = 1007.25\text{kg/m}^3$, $\sigma = 54.51\text{mN/m}$ et pour une gamme de fréquence variée entre 10 et 100kHz, la variation du diamètre moyen des gouttelettes avec la fréquence de l'atomiseur ultrasonique est représentée sur la Figure II.4. On peut voir que le diamètre moyen des gouttelettes diminue avec la croissance de la fréquence de l'atomiseur ultrasonique.

Dans ce travail, fréquence du générateur ultrasonique utilisée est de l'ordre de 40kHz, donc le diamètre de gouttes est d'environ 40 μm .

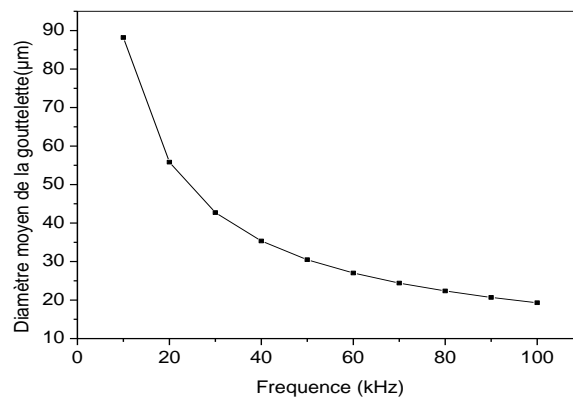


Figure II.4 : Variation du diamètre moyen des gouttes de la solution d'acétate zinc en fonction de la fréquence de l'atomiseur ultrasonique.

II.2.1.2.2. Propriétés de liquide

Les propriétés du liquide adéquates influençant l'atomisation sont la densité et la tension superficielle. Dans notre travail, le liquide est une solution aqueuse de zinc synthétisée par le mélange d'un solvant (eau distillée) et un précurseur chimique (acétate de zinc, nitrate de zinc et chlorure de zinc). Les variations des propriétés thermophysiques de ces trois solutions aqueuses en fonction de la température ne se trouvent pas dans la littérature ; ce qui nous a emmené à les étudier expérimentalement en fonction de la concentration du sel dans des gammes bien adaptées aux dépôts des couches minces. Les détails des mesures de ces propriétés se trouvent dans le chapitre IV.

Le générateur ultrasonique utilisé dans notre travail a une fréquence $f = 40kHz$, les gouttelettes sortent du bec avec une température ambiante voisine de 20°C. D'après les résultats de mesures et en appliquant la formule de Lang, le diamètre moyen de gouttelette de zinc pour les trois solutions est donné dans le tableau ci-dessous. Les valeurs du diamètre estimées montrent qu'elles dépendent du rapport (ρ/σ) selon la source de solution utilisée. Nous observons qu'en raison du manque de la viscosité dans la formule théorique, un faible écart a été mentionné, entre ces valeurs du diamètre et celle donnée par le constructeur du générateur ultrasonique (40 μ m). Par conséquent, on peut supposer que ce dernier diamètre est suffisant dans la poursuite de notre étude.

Tableau II.2 : Effets des propriétés du liquide sur la taille moyenne de la gouttelette.

	Diamètre de gouttelette de zinc acétate (μ m)			
	Molarité (mol/l)	0.05	0.10	0.15
Acétate de zinc		35.33	36.05	37.70
Nitrate de zinc		38.09	38.05	36.97
chlorure de zinc		38.83	38.73	38.90

II.2.2. Processus de transformation des gouttelettes entre bec-substrat

L'un des problèmes majeurs de la technique de spray pyrolyse est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées lors de leur transport dans l'espace bec-substrat. De ce fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction pyrolytique se réalise en surface et conduit à la bonne formation du film mince.

A notre connaissance, le spray pyrolyse n'a fait l'objet que de deux types d'études de modélisation du mécanisme de ce procédé [8,9] et de deux articles revues [8,10]. On note que ces études n'avaient pris en considération que les effets de la température du substrat et la taille initiale des gouttelettes générées par l'atomiseur, en considérant seulement de façon limitée les effets causés par la taille de la particule entraînée. Aucun de ces modèles n'a tenté d'effectuer une évaluation contextuelle exhaustive, regroupant d'autres paramètres pertinents qui influent sur les résultats du processus.

En effet, selon la zone où l'évaporation se produise, quatre processus différents peuvent avoir lieu ; la Figure II.5 illustre les différents processus possibles. Ces processus dépendent de la température de dépôt i.e. du phénomène de convection qu'elle génère et de la taille de gouttelettes [8,9, 12].

Processus A : Basse température- grande taille de gouttelette

Lorsque les grosses gouttelettes s'approchent d'un substrat chauffé et que la température n'est pas suffisamment élevée, l'évaporation complète de la solution ne s'effectue qu'après son étalement sur le substrat et sa décomposition. Au contact, la goutte est entièrement vaporisée et un précipité sec est formé. Du fait que la vaporisation des gouttelettes nécessite une certaine chaleur, la température du substrat est légèrement diminuée au point d'impact, ce qui conduit à une cinétique de réaction et de formation d'un film ayant une faible probabilité de collage [9].

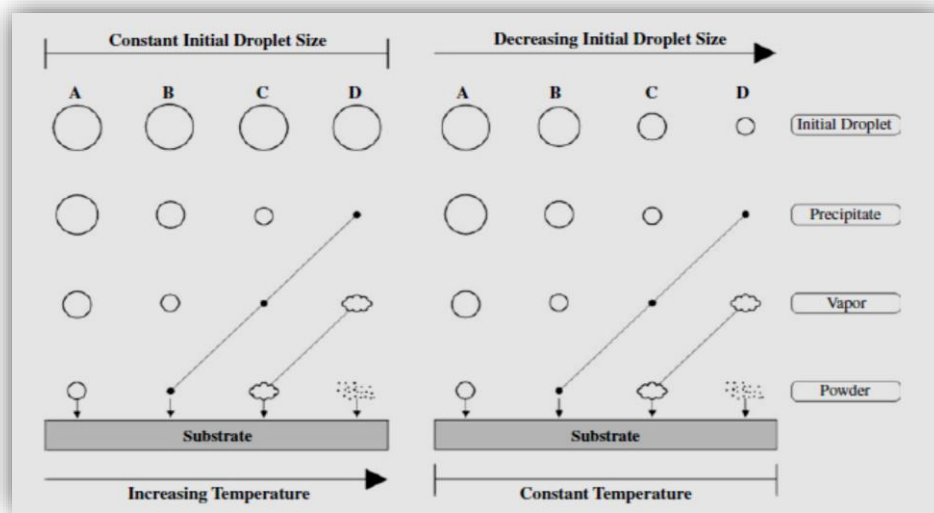


Figure II.5 : Gouttelettes de spray pyrolyse pendant son transport du bec vers le substrat. Si la température [8] ou la taille initiale de gouttelette [9] sont changées. Quatre processus potentiels peuvent avoir lieu (A-D).

Processus B : température basse /moyenne - taille de gouttelettes grande/moyenne

Lorsque des gouttelettes de taille moyenne sont initialement formées, une certaine évaporation se produit en cours de transport. Lorsque la gouttelette atteint la surface sous forme d'un précipité de sel amorphe elle se décompose. Certaines particules s'évaporent et se condensent dans l'espace entre les particules, où la réaction superficielle se produit. Cependant, ce processus a une probabilité de collage moyenne.

Processus C : Température moyenne/haute- taille de gouttelettes moyenne/petite

Lorsque l'environnement de traitement provoque l'évaporation des gouttelettes avant d'atteindre le voisinage du substrat, un précipité se formera tôt. Lorsque le précipité atteint le voisinage immédiat du substrat, il se transforme en état de vapeur et il subit une réaction hétérogène à travers les étapes suivantes [9]:

1. Les molécules réactives diffusent à la surface.
2. Adsorption de quelques molécules à la surface.
3. La diffusion en surface et une réaction chimique, incorporant le réactif dans le réseau.
4. La désorption et la diffusion des molécules de produit à la surface.

Il s'agit d'une réaction CVD classique, qui se traduit par un dépôt de film de haute qualité et une grande probabilité de collage.

Processus D : haute température - petite taille de gouttelette

Lorsque de petites gouttelettes initiales sont formées ou que la température est suffisamment élevée, la gouttelette forme rapidement un précipité. Lorsque le précipité s'approche du substrat, il est vaporisé et une réaction chimique se produit ensuite en phase vapeur. Cette réaction homogène conduit à la condensation des molécules en cristallites sous forme d'un précipité en poudre. La poudre tombe à la surface du substrat, mais sans réaction de dépôt.

Un raffinement de ces modes a été donné dans [11]. Il a été indiqué que les deux modèles [8,9] supposent que les films sont entièrement oxydés, ce qui peut ne pas être le cas général.

Dans ce travail de thèse un des objectifs principaux est de mieux comprendre ces processus de transformation de gouttelette. Pour cela, un modèle de spray qui contrôle l'évolution (évaporation, température, taille et vitesse temporelle et spatiale) de la gouttelette d'une solution aqueuse de zinc pendant son transport dans l'espace chaude entre le bec et le substrat est développé. Ce modèle prend en considération les conditions expérimentales de dépositions par spray pyrolyse ultrasonique sera donné dans le chapitre III.

II.2.3. Agrégation de gouttelettes et les réactions pyrolytiques sur le substrat

Quand la gouttelette d'aérosols s'approche du substrat chauffé (200- 600°C), dans les conditions expérimentales appropriées, elle s'adsorbe sur la surface du substrat pour former un chapeau sphérique avec un angle de contact, c'est la phase initiale de nucléation de la croissance du film [13].

Quand deux gouttelettes liquides discrètes font le contact physique pendant le dépôt, elles fusionneront pour former une gouttelette simple avec une plus petite superficie globale. Vers la fin de l'étape de nucléation la fréquence de la coalescence augmentera jusqu'à ce que toutes les gouttelettes aient combiné pour former un film mince liquide continu (Figure II.6) [13].

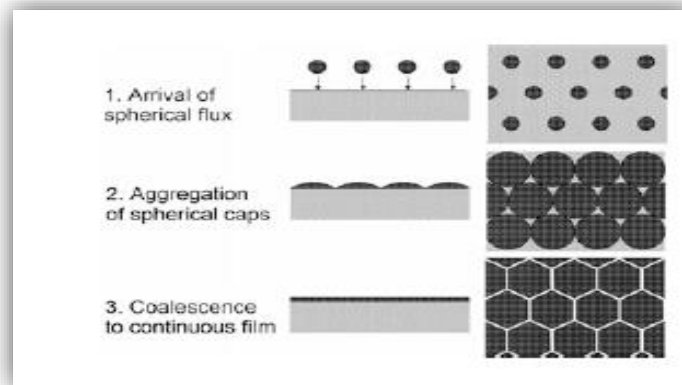
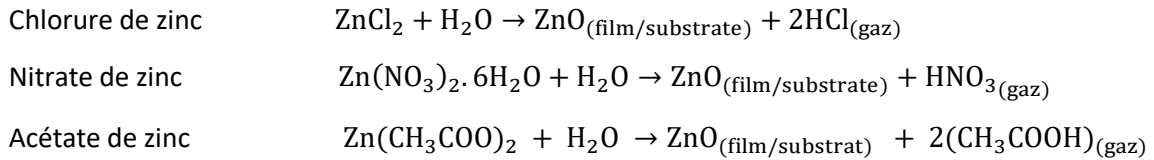


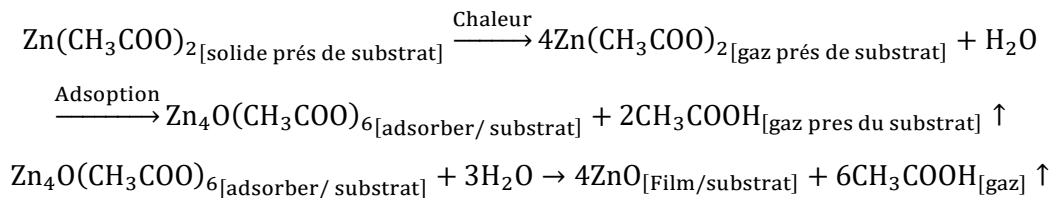
Figure II.6 : Diagramme du comportement idéalisé de nucléation montrant l'incidence, l'agrégation, et la coalescence des gouttelettes d'aérosol.

L'étape finale dans la croissance des couches minces transforme le film mince de la phase liquide vers la phase solide. Cependant, le traitement thermique a lieu pendant le changement de phase du liquide au solide. Une couche de vapeur est formée autour du film liquide des gouttelettes empêchant le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation de film mince liquide des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur jusqu'à la décomposition thermique et la formation de films fortement adhérents [14]. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique (pyrolytiques) qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et activent la croissance de la couche.

Le mécanisme retenu de processus pyrolytique réactionnel possible de la formation de ZnO à partir de trois sources de chlorure de zinc [15], nitrate de zinc [16] et l'acétate de zinc [15,17] est le suivant :



La réaction fait intervenir l'eau comme source d'oxygène. Paraguay *et al.* [18] proposent un mécanisme plus détaillé en incorporant « l'acétate de zinc basique » ($Zn_4(CH_3COO)_6$) comme intermédiaire de réaction :



II.2.4. Types des couches minces obtenues

Généralement, les morphologies de couche peuvent être classées par catégorie dans deux groupes principaux comme indiqué dans la figure II.7 [19]: dense et poreux. La couche dense peut être amorphe, cristalline ou amorphe avec les particules incorporées. La couche poreuse peut être réticulaire, grenue, ou fractal. L'homogénéité et/ou la porosité de ces couches est influencée par divers paramètres comme la température de dépôt, le type de précurseur et sa concentration et la distance de bec-substrat. Par conséquent, une optimisation systématique de chaque paramètre est exigée pour produire des dispositifs de haute qualité à base de couches minces ZnO.

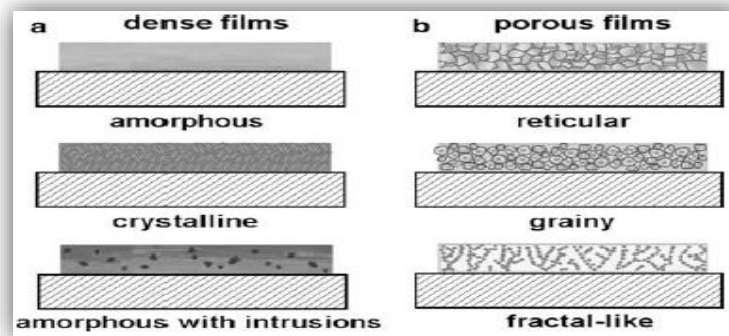


Figure II.7 : Morphologies de structure de couches minces: (a) dense, (b) poreux.

**II.3. Paramètres de spray pyrolyse influents les propriétés de couches minces de ZnO :
Revue de littérature**

Nombreuses recherches montrent que les propriétés des couches minces préparées par spray pyrolyse dépendent des conditions de dépôt [20]. Dans la suite, nous n'avons cité que celles de couches minces de ZnO.

II.3.1. Température de substrat

Dans beaucoup d'études la température de dépôt a été rapportée en effet comme le plus important paramètre de spray pyrolyse. M. S. Aida et al. [21] ont investigués l'influence de la température de substrat (250-400°C) sur la cinétique de croissance structurale et les propriétés optiques des films de ZnO. Ils ont trouvés qu'une haute transmittance de la couche de ZnO est obtenue à la température de substrat la plus élevée, ce qui justifie leur application en tant que fenêtres dans des dispositifs optoélectroniques.

Par ailleurs, K. Vijayalakshmi et D. Gopalakrishna [22] ont étudiés l'effet de la température de substrat (200-450°C) sur les propriétés optique et de luminescence des couches minces de ZnO. Ils ont trouvés que les couches préparées à la température de substrat de 300°C a indiqué la bonne qualité cristalline, l'intensité d'émission UV la plus élevée avec une faible densité de défaut, la haute transparence et la grande rugosité sont des signes prometteurs pour des applications dans des dispositifs de détections.

A. Bedia et al. [23] ont également analysés l'influence de la température de substrat (350-550°C) pendant le processus de croissance sur les propriétés morphologiques et optiques des couches minces antireflets de ZnO préparées à partir d'une solution non-aqueuse d'acétate de zinc (0.08mol/l) par spray pyrolyse consacrées aux piles solaires. Ils ont trouvés que la plus haute qualité de la couche mince de ZnO est réalisée quand le film est préparé à une température optimisée à 550 °C.

Dans le même contexte, A. Jacqueline Regina Mary, S. Arumugam [24] ont étudié l'effet de la température de substrat (300-500°C) sur la variation du gap optique de couches minces de ZnO préparé par spray pyrolyse à partir d'une solution d'acétate de zinc dissous dans le mélange éthanol et eau distillée avec 0.05mol/l. Ils ont trouvés qu'un gap optique minimum de 3.16 eV a été noté pour une couche élaborée à une température de 300°C.

II.3.2. Solution de précurseur

La solution de précurseur est la deuxième variable importante de ce processus. Le solvant, le type de sel, la concentration du sel, et les additifs influencent les propriétés physiques et chimiques de la solution de précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiées en changeant la composition de la solution de précurseur.

Les solutions précurseur utilisées pour élaborer les couches minces de ZnO sont généralement l'acétate de zinc [25], le nitrate de zinc [26] et le chlorure de zinc [27]; on note que le plus utilisé est l'acétate de zinc.

Effets du dopage : A. Hafdallah et al. [28] ont prouvés que la cristallinité des couches minces de ZnO élaborées par spray pyrolyse à ultrason est amélioré, tandis que le gap optique est réduit par un dopage en indium (In) en utilisant des solutions non-aqueuses d'acétate de zinc. La même conclusion a été rapportée par N. Chahmat et al.[29] dans ZnO dopé par Sn, Y. Bouznit et al. [30] dans ZnO dopé par La et J.-H. Lee and B.-O. Park dans ZnO dopé par Al [31].

Effets de la nature de précurseurs : Bacaksiz et al. [32] ont préparés la couche mince de ZnO commençant par différents précurseurs de solutions tels que le chlorure de zinc, l'acétate de zinc et le nitrate de zinc, en gardant fixe la concentration à 0.1mol/l et la température de substrat à 550°C. Ils ont observés que la nature du précurseur a affecté les propriétés structurales et optiques des couches minces de ZnO. Ils ont constatés que des morphologies apparentes sont complètement différentes pour les couches minces de ZnO en utilisant différents précurseurs. Des tiges de ZnO dans les échantillons ont été obtenues seulement pour le précurseur de chlorure de zinc. Tous les films ont une basse transmittance et des valeurs du gap optique de 3,30, 3,27 et 3,26 eV en utilisant différents précurseurs de nitrate de zinc, d'acétate de zinc et de chlorure de zinc, respectivement. Elles sont très proches de celle d'un cristal intrinsèque de ZnO. La même conclusion a été rapportée par M S Aida et al. [21] et Lehraki et al. [33].

Effets de la nature du solvant: S. Benramache et al. [34] ont préparés les couches minces de ZnO en utilisant la technique de spray pyrolyse ultrasonique en employant l'acétate de zinc déshydraté dissous dans une solution de méthanol et éthanol avec 0.1 mol/l pendant 2 min. Ils ont signalé qu'une amélioration de la cristallinité des films est obtenue avec la solution d'éthanol. Le gap optique des couches minces de ZnO obtenus

avec une solution de méthanol est plus large que celui de la solution d'éthanol. La résistivité électrique diminue avec le ZnO déposé à partir de l'éthanol; En raison de la taille maximale de cristallite en ce point.

Effets de la concentration du sel dans le solvant : Z.Yamlaoui Alami et al. [35] ont étudiés l'effet de la concentration du sel de chlorure de zinc (0.05-0.2mol/l) sur les propriétés de couches minces de ZnO préparées par spray pyrolyse. Ils ont trouvés que la taille de grains augmente tandis que la transmittance a diminué avec la concentration, ce qui cause l'augmentation de la rugosité de surface.

Mazabala Banto et al.[36] ont étudiés l'effet de la concentration de précurseur sur les propriétés structurales, morphologiques et opto-électriques des couches minces de ZnO. Commenant par ZnCl₂ dissous dans de l'éthanol et l'eau distillée avec différentes concentrations molaires variant de 0.05mol/l jusqu'à 0.2mol/l sur le substrat en verre porté à 400°C. Dans ce travail, ils ont montré que la molarité des précurseurs a affecté les propriétés de la couche mince de ZnO. La transmission la plus élevée (95%) est obtenue pour le film réalisé à la concentration molaire de 0.05mol/l.

Rajendra S. et al [37], ont étudiés l'effet de la concentration du sel d'acétate de zinc (0.2-0.6mol/l) sur les propriétés de couches minces de ZnO préparées par spray pyrolyse sur un substrat chauffé à 450°C et une distance du bec de 30 cm. Ils ont constaté que l'augmentation de la concentration de la solution améliore l'orientation le long de l'axe préférentiel [002] du film de ZnO, avec un maximum obtenu pour 0.45mol/l et, plus loin, il subit une réduction avec l'augmentation de la concentration. Tous les films ont une transmittance optique élevée avec la concentration en indiquant que 0,45mol/l semble être une concentration optimum pour la croissance des couches minces ZnO fortement transparentes (~ 82 %) et dotées d'une faible résistivité électrique (~1.88 10⁻² Ω -cm).

II.3.3. Temps de dépôt

Peu de littératures se sont intéressées à l'étude d'un tel paramètre sur les propriétés de couches minces ZnO, mais nous avons remarqué que le temps de déposition affecte aussi la qualité des couches et peut être choisi en fonction de l'épaisseur désirée.

Andrea Gracia Cuevas et Alladin Caballes Jasmin[38] ont étudiés l'effet de temps de déposition (5,10-15minutes) sur les propriétés de couches minces de ZnO préparées par spray pyrolyse en utilisant une solution aqueuse de chlorure de zinc, une distance entre le

bec et le substrat a été fixée à 37.5cm. Ils ont trouvés que l'accroissement du temps de dépôt augmente l'épaisseur de la couche mince et, par conséquent, diminue de la transmittance. Le même résultat a été trouvé par R.Ayouchi et al. [39] et S.Rahmane [40].

II.3.4. Distance Bec_substrat

Dans toute la littérature relative aux effets des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés de couches minces ZnO cités précédemment, l'effet de la distance entre le bec et le substrat est très peu cité. Bien que son optimisation puisse être utile dans la qualité du matériau, on trouve que ce paramètre est fixé presque aléatoirement d'un auteur à un autre et d'un système à un autre. Plusieurs distances ont été choisies par les chercheurs, 5cm [21,28], 27 cm[23] 37.5cm[38],45cm[35]...

A. Derbali [41] a exploré, de manière plus claire, l'influence de la distance entre le bec et le substrat sur les propriétés des couches minces de ZnO. Il a préparé une série des couches minces ZnO à partir une solution non aqueuse d'acétate de zinc sur un substrat porté à 400°C, pendant 10min., avec une distance variant de 1 à 5cm. Il a trouvé que l'épaisseur des couches a augmenté avec la distance.

II.4. Réalisation expérimentale de dépôt de ZnO

II.4.1. Choix des précurseurs

Des membres de notre équipe de recherche ont étudié l'effet de la variation des précurseurs sur les propriétés des films ZnO déposés par spray [21,32, 33]. Ces derniers ont déposé des couches minces de ZnO à partir de trois précurseurs différents : l'acétate, le nitrate et le chlorure de zinc. La caractérisation de ces films a indiqué que l'énergie de dissociation de la solution de départ joue un rôle important dans le mécanisme de croissance des films.

Pour cela, dans cette étude nous avons sélectionné ces trois précurseurs comme matériaux sources des films minces de ZnO.

II.4.2. Choix de substrat

Les substrats en verre sont utilisés dans ce travail pour élaborer les couches minces de ZnO. Ils sont des lames de verre de surface carrée $2 \times 2 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur égale à 1 mm. Ce choix de verre est dû en plus du critère économique, à deux autres raisons : Il permet

d'effectuer une bonne caractérisation optique des films à cause de leur transparence. Quand l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt (350 °C) jusqu'à la température ambiante (~20 °C) et puisque leurs coefficients de dilatation thermique sont très proches [42] ($\alpha_{\text{verre}} = 85.10^{-7}K^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnO}} = 72.10^{-7}K^{-1}$), les contraintes sur l'interface sont minimisés.

II.4.3. Préparation des substrats

La qualité des couches obtenues dépend de la propreté et de l'état de la surface du substrat. Son nettoyage est une étape très importante: il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité.

Pour cela, il est indispensable de procéder au nettoyage des substrats comme suit :

- ✓ Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5 min.
- ✓ Rinçage à l'eau distillée pendant 15 min.
- ✓ Nettoyage par ultrasons pendant 10 min dans un bécher rempli de méthanol pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- ✓ Séchage à l'aide d'un séchoir.

II.4.4. Conditions expérimentales et séries des échantillons

Nous avons élaboré des couches minces de ZnO à partir des solutions aqueuses de zinc. Nous avons dissous les précurseurs (acétate, nitrate et chlorure de zinc) dans de l'eau distillée avec différentes concentrations molaires. Pour tous les dépôts élaborés, le temps de dépôt est fixé à 10 min. et la distance atomiseur-substrat est maintenue à 5 cm.

Série 1 : Etude de l'effet de la nature de précurseur

Nous avons préparé trois volumes d'eau distillée indépendants qui ont servis à trois précurseurs différents de ZnO. Dans chaque volume nous avons dissous un sel à base de zinc différent (acétate, nitrate, chlorure) mais tout en gardant la même concentration de 0.1mol/l et la même température de dépôt de 300°C. En utilisant la même procédure pour les trois différentes sources de précurseurs, nous avons obtenus trois échantillons de ZnO différents.

Série2 : Etude de l'effet de la concentration du sel dans le solvant

Dans un volume d'eau distillée, nous avons dissous l'acétate de zinc en variant sa concentration de 0.05, 0.10 à 0.15 mol/l. Avec ces précurseurs, nous avons déposé des couches minces de ZnO sur un substrat en verre à la température de dépôt de 300°C. Nous avons obtenu trois échantillons de ZnO à partir de trois différentes concentrations du même précurseur.

Série3 : Etude de l'effet de la température de dépôt

Dans cette série, nous avons suivi la même procédure et les mêmes conditions expérimentales décrites précédemment. Sauf qu'ici, nous avons étudié l'effet de la température de dépôt de 250, 300 et 350°C sur les couches minces de ZnO déposées à partir de l'acétate de zinc avec une concentration de 0.1mol/l.

Le tableau ci-dessous récapitule les différentes séries élaborées :

Tableau II.3: Conditions de déposition des différentes couches minces de ZnO.

série	Précurseur	Concentration (mol/l)	Température de dépôt (°C)
1	Acétate de zinc nitrate de zinc Chlorure de zinc	0.10	300
2	Acétate de zinc	0.05 0.10 0.15	300
3	Acétate de zinc	0.10	250 300 350

Chapitre III



MODELISATION DE SPRAY PYROLYSE

Evaporation de la gouttelette : Revue de littérature

Modélisation de spray pyrolyse: Problématique considéré-
modèle mathématique- résolution numérique

Ce chapitre sera consacré a :

Partie A : La description d'un état de l'art sur les différents sujets qui portent sur l'étude de l'évaporation d'une gouttelette, les différents modèles théoriques trouvés dans la littérature, une revue de littératures particulière sur l'évaporation d'une gouttelette typique d'un spray pyrolyse utilisé dans le dépôt de couches minces.

Partie B : Elle est Adressée à présenter le modèle d'un spray pyrolyse pour la déposition de couche mince : Étude expérimentale du milieu de spray : les mesures de la température et de la vitesse de l'air au-dessous d'une plaque chauffante (porte substrat), un modèle de transport et d'évaporation d'une gouttelette de solution aqueuse de zinc dans ce milieu seront donnés : effets des paramètres de spray sont étudiés et les propriétés thermodynamiques sont optimisées.

PARTIE A

EVAPORATION DE GOUTTELETTE : REVUE DE LITTERATURE

III.A.1. Etat de l'art

Aujourd'hui, les domaines de la technologie qu'utilisent des procédés se basent sur des liquides sous forme de gouttelettes et leur évaporation forme un axe de recherche qui comporte plus de 6700 papiers édités pendant les 50 dernières années (1964-2014), en journaux référencés archivés dans la base de données de Scopus. Tout ce nombre de publications scientifiques est lié aux divers domaines de recherche relatifs à la vie, la santé et les domaines physiques des sciences et sciences appliquées. Les résultats ont été normalisés et montrent clairement une croissance des travaux réalisées par la communauté scientifique. Comme illustré sur la figure III.1, le nombre de publications traitant des "gouttelettes" et "l'évaporation" a augmenté 10 fois au cours des 50 dernières années.

Dans ce contexte, on note que les domaines scientifiques ont la part de lion avec un taux de ~85% des travaux de recherche. La distribution en 2014 montre un vif intérêt pour l'engineering avec plus de 40%, la part de la physique et chimie fondamentale est de 27%, la science des matériaux est de 10%, et enfin celle de l'énergie est de 7%. Comme montré sur la figure III.2, l'énergie est fréquemment discutée dans les journaux édités traitant "gouttelette" et "évaporation", particulièrement en raison des applications (impression des fluides complexes, refroidissement de spray, analyse d'ADN) [1].

Evaporation d'une gouttelette : d'un solvant pur, d'une solution d'un mélange de solvants et d'une solution qui contient des solides solubles (sels) sont généralement les termes utilisés dans la littérature et qui changent d'appellation selon le domaine d'application. Dans la suite, nous allons discuter les différentes lois et modèles mathématiques de transfert de chaleur et de masse appliqués à chaque type de gouttelette.

Le phénomène d'évaporation d'une gouttelette est un changement de la phase liquide en une phase gazeuse qui a lieu lorsque le liquide est en contact avec une surface chaude ou un gaz chaud de nature chimique différente. Dans ce processus d'évaporation, le

transfert thermique généralement a lieu par l'intermédiaire de la conduction, de la convection ou du rayonnement. Dans notre étude nous nous intéressons seulement à celui de contact de la gouttelette avec son environnement gazeux.

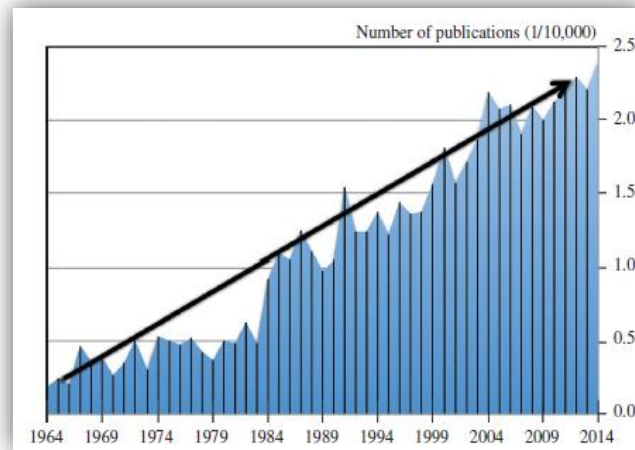


Figure III.1 : Le nombre d'articles édités et mis en référence dans la base de données de Scopus entre 1964 et 2014 ayant des mots clés "gouttelette " et " évaporation " dans leurs abstracts ou titre. Les résultats sont normalisés par tout le nombre d'articles dans les catégories des sciences de "la vie, la santé, la physique " [1].

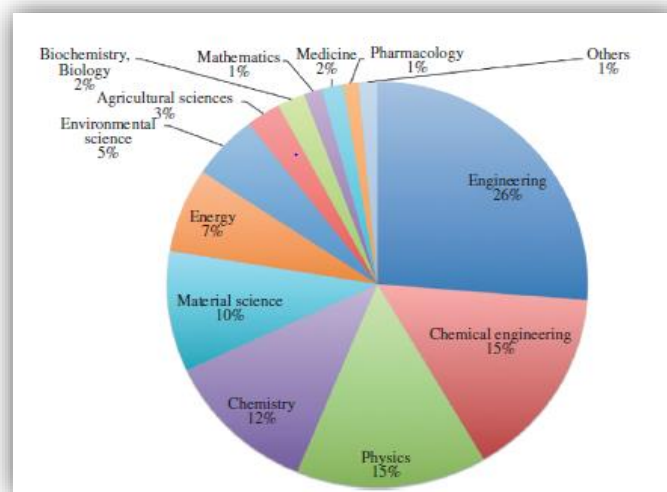


Figure III.2 : Répartition des domaines concernant les sujets de " gouttelette " et de " évaporation" Scopus [1]

Dans le cas général, un spray est formé de gouttelettes de dimensions différentes avec une certaine distribution mais dans le cas d'un spray obtenu par un processus ultrasonique le diamètre des gouttelettes est uniforme pour l'ensemble. De ce fait, l'étude de l'évaporation d'une seule gouttelette est suffisante dans notre cas.

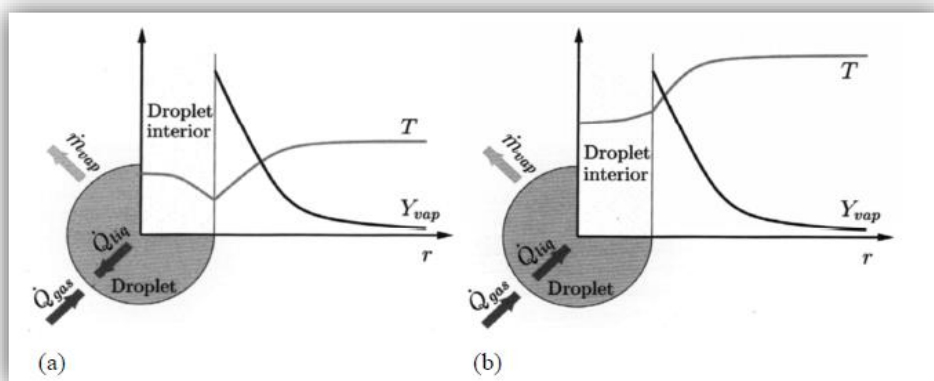
III.A.1.1. Evaporation d'une gouttelette d'un solvant pure

III.A.1.1.1. Evaporation d'une gouttelette simple

Une gouttelette simple (sphérique) avec un rayon r et à la température T est introduite dans une phase gazeuse de température T_∞ et une fraction massique de la vapeur $Y_{vap \infty}$ de la gouttelette. La Figure III.3 montre deux possibilités pour le flux de masse, le flux de la chaleur dans l'évaporation de la gouttelette.

Dans le premier cas (Figure III.3 (a)), la température de la gouttelette et le milieu ambiant sont initialement les mêmes et la fraction massique correspond à la pression de vapeur de la gouttelette. Aucune évaporation de la gouttelette, ni de condensation sur sa surface ne se produisent. Avec l'accroissement de la fraction massique $Y_{vap \infty}$ un processus de condensation de la vapeur sur la gouttelette commence. Le phénomène d'évaporation se produit dans le cas inverse. La chaleur latente de l'évaporation est prise de l'énergie intérieure du liquide de la gouttelette, de sorte que sa température diminue et un gradient de la température soit établi entre la gouttelette et le gaz environnant. La température à l'intérieur de la gouttelette n'est pas constante. \dot{Q}_{liq} et \dot{Q}_{gaz} représentent les flux de chaleur dans la gouttelette et dans le gaz environnant.

Sur la Figure III.3 (b) la température ambiante est plus haute que le point d'ébullition du liquide de la gouttelette. Ici, la chaleur latente de l'évaporation est fournie par le flux de la chaleur \dot{Q}_{gaz} , ce qui est orienté vers la gouttelette. La gouttelette est chauffée en surface jusqu'à évaporation [2].



La Figure III.3 : Mécanismes d'évaporation d'une gouttelette : (a) la température de la gouttelette et l'ambiance sont initialement identiques, (b) la température de l'ambiance est plus haute que le point d'ébullition du liquide de la gouttelette [2].

III.A.1.1.2. La loi D^2

La loi en D^2 , connue par la loi standard, est bien décrite dans la littérature [3]. La température à la surface du liquide est initialement inférieure à la température du milieu environnant et la pression du milieu est inférieure à la pression critique de la goutte. Dans ces conditions, deux phénomènes interviennent:

- Un transfert de chaleur par conduction du milieu ambiant vers la surface de la goutte qui provoque une augmentation de sa température et conduit à son évaporation partielle.
- Un transfert de masse par diffusion produit par le gradient de concentration de vapeur entre la surface de la goutte et le milieu environnant, ce qui permet la continuité du phénomène de vaporisation de la goutte.

Comme montré sur la figure III.4, le processus d'échange de chaleur et de masse est à symétrie sphérique.

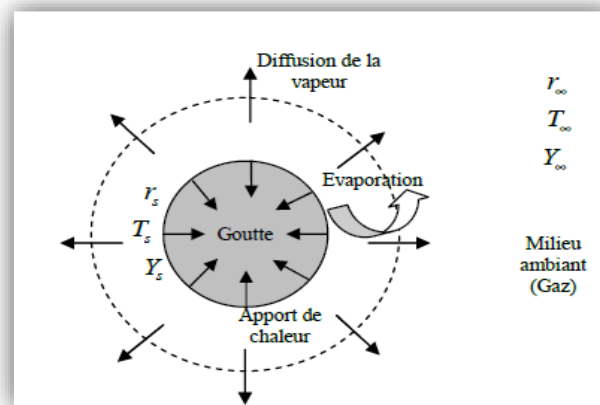


Figure III. 4 : Représentation du phénomène de l'évaporation d'une goutte stagnante dans un milieu stagnant.

Les équations de base de phase gazeuse pour la conservation de la masse, de la vapeur et de l'énergie entre une goutte et un milieu ambiant sont données par Faeth [4] ou Law [3] comme Frohn and Roth [2]:

Conservation de masse (équation de continuité):

$$\frac{d \dot{m}}{dr} = 0 \quad (III. 1)$$

Où $\dot{m} = 4\pi r_d^2 \rho_{gaz} U_{r,s} = cste$ est le débit évaporé, r_d est le rayon de la goutte et $U_{r,s}$ la vitesse radiale de la vapeur à sa surface.

Conservation de l'énergie :

$$\frac{d}{dr} \left[r^2 (\rho_{gaz} U_{r,s} c p_{gaz} (T - T_{\infty}) - k_{gaz} \frac{dT}{dr}) \right] = 0 \quad (III.2)$$

Cette équation traduit simplement le fait que la chaleur est transmise de la phase gazeuse (l'air ambiant) vers la surface de la goutte par conduction. Elle s'accompagne des conditions aux limites suivantes:

$$\begin{cases} T(r = r_d) = T_d \\ T(r = r_{\infty}) = T_{\infty} \end{cases}$$

Et d'une condition à l'interface :

$$4\pi r_d^2 k_{gaz} \frac{dT}{dr} \Big|_{r=r_d} = \dot{m} L_v$$

Où L_v représente la chaleur latente de vaporisation

La résolution de cette équation en tenant compte des conditions aux limites à l'interface, donne le profil de température dans la phase gazeuse et le débit évaporé:

$$T = \frac{T_d - T_{\infty}}{\exp\left(\frac{-\dot{m} c p_{gaz}}{4\pi k_{gaz} r_d}\right) - 1} \left[\exp\left(\frac{-\dot{m} c p_{gaz}}{4\pi k_{gaz} r}\right) - 1 \right] + T_{\infty} \quad (III.3)$$

$$\dot{m} = 4\pi r_d \rho_{gaz} D_v \ln(1 + B_T)$$

$$\text{Avec } B_T = \frac{c p_{gaz} (T_d - T_{\infty})}{L_v}$$

Le nombre de Spalding B_T de transfert thermique indique le rapport entre l'enthalpie disponible dans le gaz (l'atmosphère ambiante) entourant la goutte et la chaleur nécessaire à l'évaporation de la goutte.

Conservation d'espèces (vapeur) :

$$\frac{d}{dr} \left[r^2 \left(\rho_{gaz} U_{r,s} Y - \rho_{gaz} D_v \frac{dY}{dr} \right) \right] = 0 \quad (III.4)$$

Cette équation s'accompagne de la même manière des conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} Y(r = r_d) = Y_d \\ Y(r = r_{\infty}) = Y_{\infty} \end{cases}$$

Et d'une condition à l'interface :

$$4\pi r_d^2 \rho_{gaz} D_v \left. \frac{dY}{dr} \right|_{r=r_d} = \dot{m}(1 - Y_d)$$

Après résolution, nous obtenons la fraction massique de la vapeur dans la phase gazeuse et le débit évaporé:

$$Y = \frac{Y_d}{\exp\left(\frac{-\dot{m}}{4\pi \rho_{gaz} D_v r_d}\right) - 1} \left[\exp\left(\frac{-\dot{m}}{4\pi \rho_{gaz} D_v r}\right) - 1 \right] \quad (III.5)$$

$$\dot{m} = 4\pi r_d \rho_{gaz} D_v \ln(1 + B_M)$$

$$\text{Avec } B_M = \frac{Y_d - Y_\infty}{1 - Y_d}$$

Sachant que B_M représente le nombre de Spalding massique.

Par hypothèse, et pour une condition quasi-stationnaire du modèle standard, les deux nombres de Spalding, massique et thermique sont égaux ($B_M = B_T = B$).

Nous obtenons alors :

$$\dot{m} = 4\pi r_d \rho_{gaz} D_v \ln(1 + B) \quad (III.6)$$

Sachant que la goutte est sphérique, sa masse est $m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{goutte}$ nous avons alors :

$$\dot{m} = 4\pi r^2 \rho_{goutte} \frac{dr}{dt} \quad (III.7)$$

Finalement en égalisant (III.6) et (III.7), nous retrouvons la loi en D^2 qui traduit la décroissance linéaire du carré du diamètre de la goutte en fonction du temps :

$$D^2 - D_0^2 = -K t \quad (III.8)$$

D_0 diamètre initiale de la gouttelette.

K représente le taux d'évaporation, Par hypothèse du modèle standard, il est défini par :

$$K = \frac{k_{gaz}}{c p_{gaz} \rho_{goutte}} \ln(1 + B) \quad (III.9)$$

La prise en compte de la convection dans le phénomène d'évaporation d'une goutte est très importante car les frottements visqueux engendrés par le mouvement relatif de la goutte provoquent une diminution de la fraction massique de la vapeur à sa surface.

D'une part, la convection permet d'éviter le phénomène de cumul de la vapeur et d'autre part, elle permet d'accélérer l'évaporation de la goutte et de diminuer sa durée de vie.

Pour utiliser une correction empirique pour expliquer la convection forcée ou naturelle beaucoup d'approches expérimentales ont été effectuées dans le 20ème siècle. Ranz et Marshall [5] ont donné les corrélations suivantes pour une température variant entre 20 et 220°C en étudiant des solvants purs et de solutions :

La convection naturelle est donnée par :

$$\begin{cases} Sh = 2 + 0.6 Sc^{0.33} Gr^{0.25} \\ Nu = 2 + 0.6 Pr^{0.33} Gr^{0.25} \end{cases} \quad (III.10)$$

La convection forcée est donnée par :

$$\begin{cases} Sh = 2 + 0.6 Sc^{0.33} Re^{0.25} \\ Nu = 2 + 0.6 Pr^{0.33} Re^{0.25} \end{cases} \quad (III.11)$$

III.A.1.1.3. Évaporation contrôlée par diffusion d'une seule gouttelette

Si l'on suppose que la gouttelette est entourée d'une atmosphère qui a approximativement la même température que le liquide de gouttelette et est faible en comparaison avec la température de point d'ébullition du liquide de gouttelette, l'évaporation peut être décrite par une équation plus simple que l'équation (III.6) [6,7]. Dans ces conditions, le processus d'évaporation est dominé par la diffusion en phase vapeur. Dans ce cas particulier $U_{r,s}$ et la loi D^2 peut être dérivée directement en intégrant l'équation (III.4) [2]:

$$-\dot{m}_{vap} = D_v A \frac{dc}{dr} = 4\pi r^2 D_v \frac{dc}{dr} \quad (III.12)$$

Cette équation est égale à la première loi de Fick pour une goutte sphérique avec la surface $A = 4\pi r^2$. Lors de l'intégration $\frac{dc}{dr}$ où c_∞ est la concentration en vapeur pour $r \rightarrow \infty$ et r_d le rayon des gouttelettes avec la concentration en vapeur $c(r_d) = c_s$, la vitesse d'évaporation est obtenue par l'expression :

$$\dot{m}_{vap} = 4\pi r_s D_v (c_s - c_\infty) \quad (III.13)$$

En remplaçant la concentration de vapeur par la pression de vapeur partielle du liquide à la surface avec la température de surface T_d et dans l'air ambiant avec la température T_∞ en utilisant la loi de gaz idéale :

$$\dot{m}_{vap} = 4\pi r_d D_v \frac{M_{liquide}}{R} \left(\frac{p_s}{T_s} - \frac{p_\infty}{T_\infty} \right) \quad (III.14)$$

Pour montrer que la loi D^2 suit cette expression, cette équation est égale au flux massique provoqué par le rétrécissement de la goutte d'évaporation suivant l'équation (III.7).

$$-\frac{dr_d^2}{dt} = \frac{2 D_v M_{liquide}}{\rho_{liquide} R} \left(\frac{p_s}{T_s} - \frac{p_\infty}{T_\infty} \right) \quad (III.15)$$

L'intégration conduit à une diminution du diamètre carré avec le temps selon la loi D^2 .

$$r_d^2 = r_0^2 - \frac{2 D_v M_{liquide}}{\rho_{liquide} R} \left(\frac{p_s}{T_s} - \frac{p_\infty}{T_\infty} \right) \cdot t \quad (III.16)$$

Avec $M_{liquide}$ la masse molaire du liquide, R la constante de gaz parfait et la pression partielle de vapeur sur la surface de gouttelette p_s et à l'infini p_∞ . Le coefficient d'évaporation K est donné par:

$$K = \frac{2 D_v M_{liquide}}{\rho_{liquide} R} \left(\frac{p_s}{T_s} - \frac{p_\infty}{T_\infty} \right) \quad (III.17)$$

III.A.1.2 Evaporation de gouttelette contient des mélanges de solvants

Si une goutte d'évaporation se compose d'un mélange de différents solvants, La diminution du rayon de gouttelette d'un mélange de solvants avec le temps n'est pas linéaire mais dépend du flux de masse des composants. Dans ce cas il est important d'examiner la concentration en vapeur des composants à la surface des gouttelettes. Si le flux massique du composant liquide A est plus grand que celui du composant liquide B, par ex. Éthanol dans un mélange eau/éthanol, on peut voir deux différentes étapes de séchage. Dans la première étape, la vitesse d'évaporation est déterminée par la composante A. Le rayon de gouttelette diminue plus rapidement avec le temps que dans la deuxième étape. Lorsque presque tout le composant A est évaporé, son flux de masse tourne peu et le processus d'évaporation est déterminé par l'évaporation de la composante B. Dans cette deuxième étape, le rayon de la goutte diminue plus lentement

que dans la première étape. La température de surface de la gouttelette du mélange est toujours comprise entre les températures de refroidissement du composant liquide A et du composant B [8].

III.A.1.3 Interactions gouttelette- gaz

Les gouttelettes liquides peuvent éprouver des interactions mécaniques avec des écoulements de gaz. Ces interactions peuvent produire des changements de vitesse résultante d'écoulement et de changement de température de surface des gouttelettes qui influent le transfert de la chaleur et de la masse ou mènent à sa déformation. Pour le calcul du mouvement de gouttelette il est important de connaître les forces avec lesquelles le fluide environnant affecte les gouttelettes [9]. Ces forces sont habituellement exprimées en termes de coefficient de traîné C_D . Quand la viscosité d'un liquide est basse, la déformation est déterminée principalement par les forces aérodynamiques et les forces résultant de la tension superficielle [10]. Pour le mouvement régulier des particules sphériques rigides simples C_D dépend seulement du nombre de Reynolds. Les résultats de la recherche expérimentale pour ce cas sont connus comme le coefficient de traîné standard [2]. Le cas plus réaliste du mouvement non-régulier de particules a été étudié par Temkin [11].

En considérant un écoulement unidimensionnel de gaz parallèle au mouvement de gouttelette, le mouvement de gouttelette et la réduction de rayon sont régis par les équations suivantes dérivées par Abramzon et Sirignano [12]:

$$\frac{dv_d}{dt} = \frac{3}{16} \frac{\mu_{gaz}}{\rho_{liquide}} \frac{(v_{gaz} - v_d)}{r_d^2} Re C_D(Re) \quad (III.18)$$

En utilisant l'équation (III.18) la vitesse relative v_d entre la gouttelette et l'écoulement de gaz v_{gaz} diminue toujours avec le temps, selon les situations réelles d'un environnement non-régulier. Un certain nombre d'investigations expérimentales ont été faites pour déterminer comment C_D change avec le nombre de Reynolds de gouttelette [13,9].

III.A.1.4 Evaporation de gouttelettes liquides contenant des matières solides dissoutes

De nombreuses études présentent les phénomènes d'évaporation associés aux gouttelettes pures et multicomposées, à notre connaissance, il y a un manque de modèle mathématique permettant de prédire le comportement d'évaporation et de séchage d'une goutte contenant des matières dissoutes dans un solvant (eau, méthanol...) L'indisponibilité des résultats expérimentaux et la complexité rendent l'étude de l'évolution du comportement physico-chimiques de la goutte très difficile.

L'étude de l'évaporation d'une gouttelette contenant des sels soient dissoutes ou non solubles se réfère généralement à la synthèse des poudres, des particules solides ou des nano particules. Une revue de littérature expose bien les modèles théoriques de la cinétique d'évaporation d'une seule gouttelette a été donnée par la référence [14]. Cette cinétique d'évaporation passe par cinq étapes [15], ou au moins divisée en deux étapes différentes, pour les solides non hygroscopiques même dans trois étapes pour les matériaux hygroscopiques [16].

Dans **la première étape** (chauffage initial et évaporation), la température de la gouttelette s'élève rapidement à une température d'équilibre, qui est le plus souvent près à la température humide pour le gaz et l'humidité environnants, avec une évaporation du solvant. D'autre terme, l'évaporation du solvant a lieu de la surface de gouttelette comparable à l'évaporation des gouttelettes des solvants pures. Le facteur important dans la phase évaporation est le transfert de masse entre la surface de gouttelette et l'air de séchage, et donc le changement du diamètre de gouttelette qui peut être calculé par la loi D^2 tout comme une gouttelette d'un solvant pure [8,9]. Le taux de migration de l'humidité de l'intérieur de la gouttelette vers la surface maintient les conditions de saturations en surface. Les mécanismes de capillaire et de diffusion sont impliqués. Leur introduction dépend de la nature du solide dans la gouttelette comme solution ou suspension. Aussi longtemps que les conditions extérieures de saturation durant l'évaporation à lieu à un taux constant. Pour cette raison la première étape de séchage s'appelle également la période de taux constant. Dans cette étape le taux d'évaporation est le plus long pendant le séchage de gouttelette. Comme montré sur la figure III.5, la première étape de séchage est représentée par la courbe (0-1) qui correspond au chauffage initial de la gouttelette et le palier (1-2) est lié à la période d'évaporation de la

gouttelette. La température de surface de la gouttelette s'approche rapidement à la température de l'enveloppe gazeuse humide et reste constante durant la première étape de séchage. L'évaporation du solvant réduit le diamètre de la gouttelette, et augmente la fraction massique du solvant [8,16].

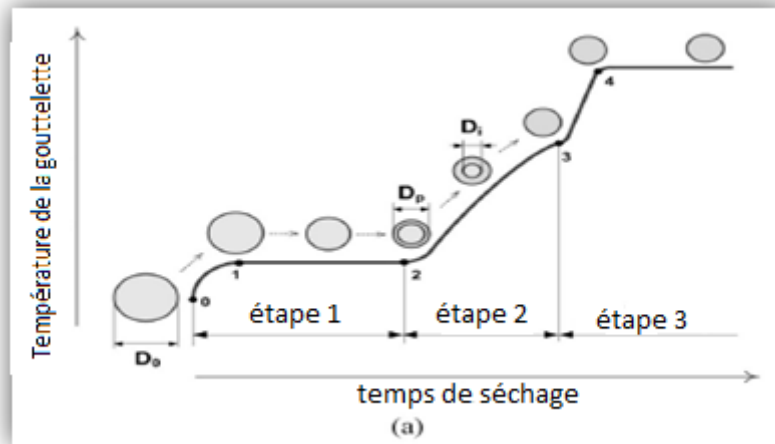


Figure III.5 : Evolutions de séchage typiques de température de la gouttelette : D_0 diamètre initiale, D_p diamètre de particule, D_i diamètre intérieure.

En raison de la perte de la masse liquide pendant l'évaporation, le solide devient de plus en plus concentré dans la gouttelette restante et par la suite un point critique est atteint quand le taux de migration de l'humidité vers la surface devient le facteur limitateur dans le taux de séchage. Ceci peut mener à une distribution radiale du solide et en outre à la formation d'une croûte dans la région externe de la gouttelette près de la surface [9]. Ce comportement peut expliquer que le taux de diffusion du matériau dissous de nouveau dans la gouttelette est lent comparé au taux d'évaporation du solvant sur la surface [5]. La première étape de séchage de gouttelette se termine quand le solide commence à former une croûte sur la surface. Comme représenté sur la figure III.5 (point 2), la transition de la première étape vers la deuxième étape de séchage se produit à un **point critique**. En ce point la surface n'est plus complètement humide [16].

La formation de croûte pendant l'évaporation d'une gouttelette contenant des solides dissous dépend, généralement, des conditions de séchage (température, humidité et vitesse relative par rapport au gaz ambiant), des propriétés physiques du solvant liquide (pression de vapeur et tension superficielle), des propriétés chimiques et physiques du solide dissous (solubilité de surface) et de la taille initiale de la gouttelette [9,16]. Puisque les principes d'évaporation à la deuxième étape de séchage sont différents de la première

étape, Il est important de savoir quand le point critique apparaît (La figure III.5, point 2) [10].

Selon la référence [17], ce phénomène apparaît lorsque la différence entre les densités des particules solides et le liquide devient considérable, il est plus commode d'utiliser la notion du rapport critique de volume solide-liquide :

$$\delta = \frac{V_s}{V_l} \quad (III.19)$$

La première étape de séchage est supposée se produire quand $\delta < \delta_{crit}$, (δ_{crit} est la valeur critique du rapport volumique solide-liquide), lorsque $\delta = \delta_{crit}$ la deuxième étape du séchage commence. Cette valeur critique δ_{crit} a été obtenue à partir d'une fraction d'un vide minimum (porosité ε) atteinte en emballage des particules sphériques. Cette porosité est déterminée comme suit :

$$\varepsilon = \frac{V_l}{V_l + V_s} \quad (III.20)$$

($V_l + V_s$) est le volume de la gouttelette V (V_l et V_s sont les volumes du liquide et de la particule solide contenue dans la gouttelette)

Il a été établi que la porosité peut varier dans l'intervalle de 0.36-0.44 [17].

En utilisant l'équation (III.20), la valeur du point critique peut être déterminée comme suit :

$$\delta = \frac{V_s}{V_l} = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad (III.21)$$

En introduisant le rapport de la densité solide-liquide, cette valeur critique redéfinie comme une fraction massique (rapport massique solide-liquide) [18]:

$$\delta_{crit} = \frac{m_s}{m_l} = \frac{\rho_s V_s}{\rho_l V_l} = \frac{\rho_s}{\rho_l} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad (III.22)$$

Dans les références [18,19] ce rapport de la masse critique pour une gouttelette Charbon-Eau (Coal-water) a été égal à 5.35.

La deuxième étape de séchage ou la période en chute de taux commence au point critique ($\delta = \delta_{crit}$) (Figure III.5, courbe 2-3). Le mécanisme de séchage est différent à la première étape de séchage [16]. Le facteur limiteur pour l'évaporation est la diffusion de l'humidité de l'intérieur de la gouttelette vers la couche extérieure sèche, qui présente une résistance formidable au transfert de masse. L'épaisseur de cette couche augmente

avec le temps pendant que la frontière d'humidité se rétracte vers le centre de la gouttelette et le taux d'évaporation diminue. En raison de décroissance du taux d'évaporation, la température de surface de la gouttelette ou de la particule commence à augmenter après le point critique. D'autre part, la gouttelette commence à rechauffer, parce que le taux de transfert thermique excède celui de masse. Si le transfert thermique est assez haut, l'évaporation à la surface peut se produire et la pression peut être accumulée dans la gouttelette. Si la croûte est poreuse la vapeur peut fuir de la gouttelette. Si c'est un film non poreux la gouttelette peut augmenter, s'effondrer, se éclate ou même se désagrège. Cette étape avec des particules dans un état funiculaire continue jusqu'à ce que les pores ne soient plus remplis du liquide et l'écoulement capillaire s'arrête. Dans cet état, un mécanisme de diffusion de vapeur prédomine jusqu'à ce que l'assèchement de la particule soit complet [16].

Dans la deuxième étape du séchage, les équations de la conservation d'énergie devraient être formulées pour le noyau humide et la croûte solide séparément [20].

La troisième étape ou finale de séchage (Figure III.5, courbe 3-4) indique le chauffage de la particule jusqu' à l'équilibre avec le milieu environnant de séchage.

La taille de la particule formé dépend de la taille des gouttelettes juste après l'atomisation et toute la concentration du corps dissous (c) dans la solution. Le rapport entre ces trois paramètres est donné dans l'équation (III.23) [21].

$$d_{particule} = \left(\frac{c}{\rho_{particule}} \right)^{1/3} d_{gouttelette} \quad (III.23)$$

La même relation a été trouvée par Elversson et al. [22], ils ont analysé la taille de la gouttelette et de la particule pendant le séchage par atomisation. L'augmentation de la taille initiale de la gouttelette augmente la taille finale de la particule, mais l'effet a été également influencé par la concentration de la solution par conséquent les particules de la solution de faible concentration sont plus petites que celles des concentrations plus élevées.

III.A.2. Evaporation des gouttelettes d'une solution dans le spray pyrolyse: Revue bibliographique

Il y a plusieurs études qui traitent la modélisation d'un spray pyrolyse qui incluent différentes étapes physiques de la modélisation d'évaporation de la gouttelette d'une solution jusqu'au processus de formation de nanoparticule.

Semiao et *al.* [23] ont simplifié les équations de la distribution de la taille de gouttelette dans le spray. L'étude a considéré deux types d'atomiseurs. Lim et *al.*[24] et Jiang et *al.* [25] avaient simulés l'évaporation d'un liquide d'aérosol et avaient vérifiés les résultats par comparaison avec des données expérimentales. Les paramètres étudiés sont : la vitesse, la température de gouttelette et sa distribution de taille. L'objectif visé par cette investigation était d'étudier l'effet du type de liquide en aérosol et des conditions initiales sur les propriétés de gouttelette. Yu et Liao [26] ont développés un modèle décrivant l'évaporation des gouttelettes de solution avant la formation d'une croûte solide. Leur étude a pris en considération le transfert de masse, la dynamique et la température en dehors et autour de la gouttelette, ainsi que les effets de précipitation du précurseur. Ils ont observé des augmentations rapides des températures de gouttelette au début de l'évaporation et au moment où la précipitation du précurseur sur la surface de la gouttelette commence. Cette augmentation est un résultat de transfert de la chaleur au début de la précipitation. Au début de processus, le taux d'évaporation atteint très rapidement un maximum, puis diminue jusqu'à l'apparition de la précipitation. Ce taux s'accélère simultanément avec la température. L'augmentation de la température de gaz a causé un gradient plus intense de la concentration à l'intérieur de la gouttelette. Les effets de l'humidité du gaz ambiant sont avérés insignifiants.

Eslamian et *al.* [27] avaient exécuté la simulation par CFD pour déterminer la concentration du corps dissous (l'hydroxychlorure de zirconium) et la distribution de la taille de gouttelette pendant le procédé de spray pyrolyse pour produire la poudre de zircon. La formulation a considéré différents paramètres tels que la température de la gouttelette et du substrat. La même gouttelette a été investigué par Jayanthi et *al.*[28]. Ils avaient étudié la formation de particules pendant le spray thermolyse. Le modèle a étudié l'effet des propriétés de corps dissous, la température ambiante, la concentration initiale de corps dissous et du rayon initial de gouttelette sur le processus de formation de

particules. Ils ont trouvé que, des températures ambiantes élevées conduisent à des particules moins denses et conduisent parfois à des particules creuses. Des températures ambiantes basses et une concentration initiale égale à la saturation d'équilibre favorisent la formation de particules solides denses.

D'autre part, le mécanisme d'un spray pyrolyse entrant dans la déposition de couches minces a été le sujet de deux études [29-32] et deux articles revues [30,33] seulement. En général, ces derniers ont concentré leurs études du processus sur les effets de la température de substrat et la taille initiale de gouttelettes générées par l'atomiseur, en supposant un faible effet de la taille de la particule entraînée sur le phénomène. On note qu'aucun de ces modèles n'a donné une évaluation complète, rassemblant d'autres paramètres appropriés qui affectent les résultats du processus.

En 1975, Viguié et Spitz [29] sont les premiers auteurs qui ont proposés un mécanisme de spray pyrolyse qui ont considérés les effets de la température de substrat sur la taille de la particule résultante (supposant une taille initiale constante de gouttelette).

En 1984, Siefert [30] a adapté le modèle de Viguié et de Spitz précédent tout en étudiant les effets de la taille initiale de gouttelette pour le cas d'une température constante de substrat. Il a décrit les procédés de transport dans le spray pyrolyse de corona. Ici les gouttelettes passent à travers une décharge électrique de corona jusqu'au substrat. Les forces mises en jeu dans cette dernière sont: les forces de la gravité, de viscosité, thermophorétiques, électriques et diélectriques. L'auteur a trouvé que seulement les gouttelettes ayant un rayon supérieur à $5\ \mu\text{m}$, contribueront à la formation de la couche à une température de substrat de 430°C . Le solvant dans les plus petites gouttelettes est entièrement vaporisé, ce qui mènera par conséquent à la formation de la poudre. Cependant, l'auteur n'a pas considéré la formation des particules creuses pendant le transport.

Les gouttelettes d'aérosol s'évaporent au cours de leur transport vers le substrat. Ceci mène à une réduction de la taille de la gouttelette et au développement d'un gradient de concentration dans la gouttelette. Les précipités de précurseur se forment sur la surface de la gouttelette, quand la concentration extérieure dépasse la limite de solubilité. La précipitation se produit en raison de l'évaporation rapide du solvant et de la diffusion lente de corps dissous. Ceci a comme conséquence la formation d'une croûte poreuse et

plus tard des particules creuses, qui ne sont pas désirées parce qu'elles augmentent la rugosité de la couche mince.

En 2001, Choy et Su [31] et, en 2004, Hou et Choy [32] ont étudié le spray pyrolyse électrostatique et ont suggéré un modèle semblable à celui de Siefert [30] mais avec plus de détails sur l'importance de la taille de la particule entraînée (assumant une taille initiale constante des gouttelettes). D'autres paramètres encore ignorés dans les modèles précédents et qui entrent dans la qualité des couches minces tels que, la cristallinité des couches a été examinée par Siefert [30], par la suite Okuya et al [33] ont étudiés les effets du recuit à hautes températures sur la densification de couche réalisée.

Mooney et Radding [34] et Perednis et Gauckler [35] ont brièvement considéré les effets des principaux paramètres sur le spray pyrolyse. Les premiers auteurs ont concentrés sur les systèmes chimiques produisant des matériaux entrant dans la fabrication des cellules solaire multi jonctions et les derniers ont soulignés l'importance de la température du substrat sur la qualité du dépôt.

Récemment, S.M.N. Khatami et al. [36] ont effectué une simulation CFD pour déterminer les caractéristiques des gouttelettes pendant leur vol avant d'atteindre le substrat d'aluminium. Le modèle mathématique établi a étudié l'effet de débit de la solution pulvérisée et la vitesse tourbillonnaire sur la taille de la gouttelette (sels dilués dans le méthanol) et sa distribution dans l'air. Par la suite, ils ont complétés le même modèle pour simuler la croissance de films dans le but de prévoir les dimensions des particules et l'épaisseur de la couche mince. Leurs résultats ont été vérifiés par comparaison avec des données expérimentales. Ses résultats basés sur les effets importants de la température, la concentration et le temps de dépôt sur la croissance du film [37]. L. Filipovic et al. [38] ont présentés un modèle de croissance de couche mince SnO₂ ultra-mince par spray pyrolyse utilisé dans les capteurs à gaz intégrées dans un simulateur de processus de topographie. Le modèle examine deux interactions possibles entre les gouttelettes et la surface du substrat de semi-conducteur. Dans le premier cas, ils ont utilisé un bec électrique et dans le second cas la pulvérisation de la solution s'effectue par compression. Ils ont trouvé que le taux de croissance de la couche SnO₂ varie linéairement avec le temps de dépôt, par contre, il évolue suivant une loi logarithmique avec la température de substrat.

Comme indiqué dans le chapitre I, le dépôt d'une couche mince par spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales: atomisation de la solution de précurseur, transport et évaporation de gouttelette d'aérosol résultante et se termine par la décomposition du précurseur sur la surface du substrat et formation de la couche mince par réaction chimique pyrolytique.

Le contrôle de l'évaporation des gouttelettes pendant leur transport dans l'espace bec_substrat est l'un des problèmes majeurs de cette technique. De ce fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction pyrolytique se réalise en surface et conduit à la formation de la couche mince. En effet, il est extrêmement important que les gouttelettes arrivent sur la surface de substrat soient encore humides [39].

L'objectif de cette section consiste à établir le bilan énergétique et dynamique des gouttelettes produites par la technique spray pyrolyse et de le résoudre par une simulation numérique. Cette simulation se base sur la résolution des équations régissant le transport et l'évaporation des gouttelettes pulvérisées au niveau du bec afin de prévoir leurs caractéristiques juste avant l'impact sur le substrat sous des conditions imposées. L'étude a pour objectif d'optimiser les meilleures conditions opératoires qui mènent à améliorer la qualité du matériau déposé en couche mince.

III.B.1. Problème Considéré

Après que la gouttelette sorte du bec de l'atomiseur, son transport s'effectue dans un milieu atmosphérique, son déplacement par gravité est en contre courant avec l'air chauffé par le substrat. Le problème peut être considéré comme l'étude de deux phases simultanément; la première phase gazeuse est une convection naturelle de l'air située au dessus d'une plaque horizontale chauffée à une température imposée (température de substrat). Cette phase permet de déterminer les propriétés du milieu dans lequel évoluent les gouttelettes. La deuxième phase liquide considère le transport et l'évaporation de la gouttelette en solution aqueuse de zinc. Le couplage entre les deux

phases (gouttelette/air chaud) produit, par échange de chaleur et de masse entre les deux phases, des variations de la taille et de la concentration de la goutte lors de son mouvement vers le substrat (Figure III.6).



Figure III.6 : phénomène de couplage gaz-gouttelette.

III.B.2. Phase gaz (milieu de spray bec_substrat)

Le premier segment qui doit être traité séparément est la zone chaude entre le bec et le substrat (milieu de spray) qui est d'une distance moyenne verticale de 4 à 5 cm au dessus de la surface du substrat. Dans cette zone, une convection naturelle d'un écoulement d'air est provoquée par le chauffage d'une plaque horizontale.

Expérimentalement, les mesures de la température de l'air le long de l'axe central de la plaque chauffante sur lequel la chute des gouttelettes est effectuée, ont été obtenues en utilisant cinq thermocouples (type de K) reliés à une enregistreuse programmable multivoie du type PHILIPS PM 8237 A. Sur le même axe de la surface de la plaque, les mesures de la vitesse de l'écoulement d'air convectif ont été obtenues par un anémomètre à fil chaud de type de TA2. Les valeurs de la vitesse de l'air mesurées aux distances 20 et 30cm du bec sont situées entre 0.15 et 0.4 m/s pour le domaine température de substrat [250-350°C].

Numériquement, ces propriétés thermodynamiques de l'air liées au chauffage d'une plaque horizontale peuvent être calculées par la résolution des équations de Navier-Stokes avec la condition d'approximation de Boussinesq. Le problème peut être considéré comme d'une convection naturelle au dessus d'une plaque horizontale chauffée. Le modèle, les hypothèses et la méthode de résolution est décrite dans un travail ultérieur [40].

La Figure III.7 représente les mesures de la température de l'air pour différentes températures de substrat Avec un pas de 1 cm jusqu'à 5 cm. Il est clair qu'au niveau du substrat ($y = 0$ cm) la température est égale à celle du chauffage. La température de l'air est diminuée de la manière quasi linéaire. Ces résultats confirment que les forces thermiques jouent un rôle important dans le transport des gouttelettes aussi que dans leur évaporation.

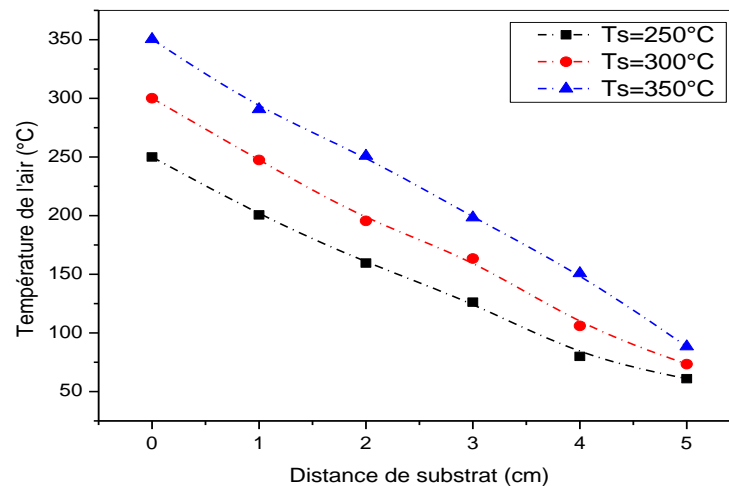


Figure III.7 : Variations de la température de l'air selon la direction bec _ substrat pour différentes températures de substrat.

III.B.3. Phase liquide (transport et évaporation de gouttelette dans le milieu de spray)

Dans cette section nous décrivons le modèle mathématique de transport et évaporation d'une gouttelette constituée d'une solution aqueuse de zinc en mouvement dans le milieu de spray à contre courant de l'écoulement d'air chaud naissant de la surface de substrat.

Le modèle de spray présenté ici (Figure III.8) examine les échanges qui se produisent sur la gouttelette pendant son vol à l'intérieur de la zone chaude. En utilisant la méthode de Runge-Kutta [4], nous résolvons le système d'équations qui régit les évolutions d'évaporation, de température, de la taille et de la vitesse de gouttelette.

Nous étudions ce processus avec les hypothèses suivantes:

1. Toutes les gouttelettes de spray ont une forme sphérique et sont identiques.
2. Une seule gouttelette est prise en considération (pas d'interactions entre les gouttes).
3. Son transport est selon l'axe central de la plaque horizontale.
4. Le transport de gouttelette est unidimensionnel à contre courant avec un écoulement d'air chaud ascendant.
5. Les conditions de la gouttelette au niveau du bec sont : vitesse nulle et une température ambiante.
6. La distribution de la température interne de la goutte est uniforme pendant son vol.

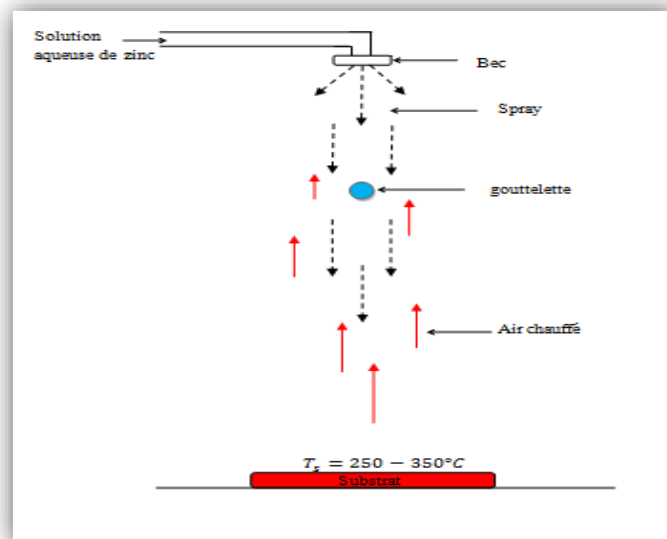


Figure III.8 : Modèle de déposition par spray pyrolyse (Contre courant d'air chaud).

III.B.3.1. Mouvement de gouttelette

La gouttelette sera sujette à de diverses forces pendant son transport et est généralement classée par catégorie en tant que forces internes et externes [41]. Les forces de surface correspondent aux forces exercées sur la gouttelette par le milieu environnant. Les forces de volume correspondent aux forces qui agissent indépendamment du milieu liquide et incluent la force de la gravité. Chacune de ces forces changera dans la grandeur relative selon la taille et l'inertie de la gouttelette et sur son environnement ambiant. Il convient de noter que ces forces sont des quantités vectorielles selon la direction [42].

La loi de Newton présente (unidimensionnel) la force d'équilibre pour une gouttelette sphérique individuelle. Les forces les plus appropriées sont discutées par la suite. L'expression de la vitesse qui donne par la suite la position de déplacement d'une gouttelette est:

$$v_d = \frac{dy}{dt} \quad (III.24)$$

y est la coordonnée cartésienne de la gouttelette au cours de son déplacement entre le bec et le substrat à un temps t .

L'équation de la trajectoire de la gouttelette est dérivée par l'équation fondamentale :

$$\sum F = 0 \quad (III.25)$$

Cette équation prend en compte les forces représentées dans la figure III.9:

- Force d'inertie de la gouttelette

$$F_i = -m_d \frac{dv_d}{dt} \quad (III.26)$$

- Force de gravité

$$F_g = m_d g = \rho_d \frac{4}{3} \pi r_d^2 g \quad (III.27)$$

- Force de flottabilité (Buoyancy)

$$F_B = -\rho_g V g = \rho_g \frac{4}{3} \pi r_d^2 g \quad (III.28)$$

- Force de drag ou de traînée

La loi de traînée utilisée est une loi classique : la loi de Schiller Naumann [43]. La force de traînée s'exprime de la façon suivante :

$$F_{\text{Drag}} = -\frac{1}{2} \rho_g S_{eff} C_D |v_d - v_g| (v_d - v_g) \quad (III.29)$$

Dans ce cas, l'équation de la trajectoire de la gouttelette peut être simplifiée avec seulement comme suit :

$$m_d \frac{dv_d}{dt} = -\frac{1}{2} \rho_g S_{eff} C_D |v_d - v_g| (v_d - v_g) + g(m_d - \rho_g V) \quad (III.30)$$

m_d la masse totale de la gouttelette.

S_{eff} la section efficace de la gouttelette ($\pi \frac{D_d^2}{4}$).

V Le volume totale de gouttelette ($V = \frac{\pi}{6} D_d^3$).

v_d et v_g vitesse de la goutte et du gaz respectivement.

$$V = V_l + V_s \quad (III.31)$$

V_l le volume de l'eau contenue dans la gouttelette.

V_s le volume du sel précurseur contenue dans la gouttelette.

$|v_d - v_g| = v_r$ la vitesse relative entre la gouttelette et l'air du milieu environnant.

C_D le coefficient de trainé. Pour un écoulement laminaire ce coefficient est défini par la relation suivante [43,44]:

$$C_D = \frac{24}{Re} \quad (III.32)$$

Le nombre de Reynolds Re est défini de la façon suivante :

$$Re = \frac{\rho_g D_d |v_d - v_g|}{\mu_g} \quad (III.33)$$

Ce nombre de Reynolds est basé sur la vitesse relative ; correspond au rapport des forces aérodynamiques externes sur les forces de viscosité du gaz. Il caractérise l'écoulement gazeux autour de la goutte.

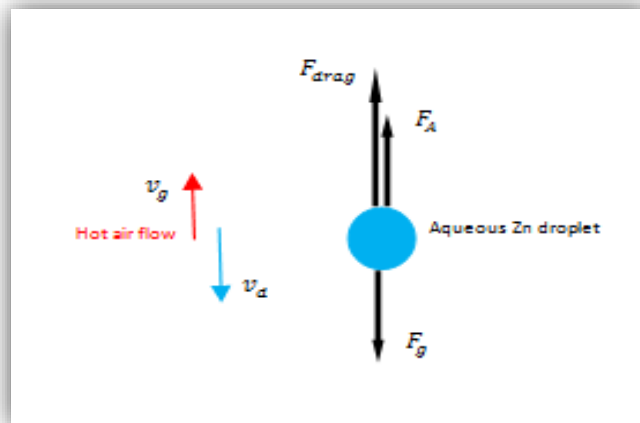


Figure III.9 : Représentation des forces appliquées sur la gouttelette en mouvement à contre courant de l'écoulement d'air.

III.B.3.2 Evaporation de la gouttelette

Les différents flux thermiques sont: le flux d'échange convectif avec la phase gazeuse, le flux de chaleur contribuant au changement de température de la gouttelette et le flux

de chaleur latente prélevée pour l'évaporation. Le transfert de chaleur caractérisé par les mouvements convectifs des circulations internes est négligé du fait que nous considérons que la température au centre et à la surface de la gouttelette est la même, cette hypothèse a été démontré dans la littérature [45].

En considérant qu'il y a en permanence un équilibre liquide-vapeur à l'interface, les échanges de masse et de chaleur entre la gouttelette et l'environnement gazeux s'opèrent à l'interface. Les nombres adimensionnels caractérisant ce transfert de masse et de chaleur sont respectivement les nombres de Sherwood caractéristique de l'évaporation et le nombre de Nusselt caractéristique de l'échauffement convectif, ils sont déterminés en fonction des nombres de Grashof caractérisant la convection naturelle autour de la gouttelette, de Prandtl et de Schmidt caractérisant les propriétés physiques du film gazeux au voisinage de la gouttelette.

➤ Le flux caractérisant la variation de la température de la gouttelette est donnée par :

$$Q_d = m_d c_{p_d} \frac{dT_d}{dt} \quad (III.34)$$

Dans notre cas (gouttelette contenant de sel dissout) cette équation devient :

$$Q_d = (m_s c_{p_s} + m_l c_{p_l}) \frac{dT_d}{dt} \quad (III.35)$$

c_{p_s} et c_{p_l} sont respectivement les chaleurs spécifiques du sel de précurseur et du solvant (eau) (Annexe I).

T_d est la température moyenne de la gouttelette.

Dans notre étude cette gouttelette (contenant des sels dissouts) est un mélange d'un solvant (eau distillée) et un précurseur des sels dissouts (Zinc acétate, zinc nitrate et zinc chlorure).

Ce mélange caractérisé par une fraction massique (δ) initiale dépend de la concentration du précurseur dans le solvant.

$$\delta = \frac{m_s}{m_l} \quad (III.36)$$

m_l La masse de l'eau contenue dans la gouttelette

m_s La masse du sel de précurseur contenue dans la gouttelette.

La valeur initiale de cette fraction (molarité) est définie comme le produit de la concentration et masse molaire du sel par litre de solvant (eau distillée), par exemple pour le chlorure de zinc:

$$\delta = \frac{C_{ZnCl_2}(\text{mol}) * M_{ZnCl_2}(\text{g/mol})}{10^3(H_2O)(\text{g})} \quad (III.37)$$

En utilisant l'équation (III.31) et (III.36), la masse du liquide initiale contenue dans la gouttelette est calculé comme suit :

$$m_l = (\rho_l \rho_s / (\rho_s + \delta \rho_l)) \left(\frac{\pi}{6} D_d^3 \right) \quad (III.38)$$

ρ_l, ρ_s sont la densité du liquide (eau) et du sel (zinc) respectivement.

Par la suite, la masse du sel dissout dans la gouttelette est déduite de l'équation (III.36) :

➤ Le flux de chaleur latente prélevé pour l'évaporation :

$$Q_v = -\dot{m} L_v \quad (III.39)$$

L_v est la chaleur latente de vaporisation et \dot{m} le débit massique de la transformation liquide vapeur lors de processus d'évaporation de la gouttelette, pour lequel l'équation suivante a été proposé [2]:

$$\dot{m} = h_m S (C_{vd} - C_{vg}) \quad (III.40)$$

S la surface de la gouttelette ($S = \pi D_d^2$).

C_{vd} et C_{vg} sont respectivement les concentrations de la vapeur d'eau à la température de la gouttelette et à la température de l'air ambiant.

$$\begin{cases} C_{vd} = \frac{M_{H_2O} P_{sv}}{R T_d} \\ C_{vg} = \frac{M_{H_2O} P_{vg}}{R T_g} \end{cases} \quad (III.41)$$

R et M_{H_2O} sont respectivement la constante des gaz parfaits et la masse molaire d'eau.

T_d et T_g sont respectivement la température de la gouttelette et la température de l'air ambiant.

P_{sv} et P_{vg} sont respectivement la pression de saturation d'eau à la température de gouttelette et la pression de la vapeur d'eau à la température de l'air (Annexe I).

h_m est le coefficient de transfert massique qui est défini par la relation suivante :

$$h_m = \frac{Sh_g D_v}{D_d} \quad (III.42)$$

D_v le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air (sa valeur est donnée dans l'annexe I).

Sh_g est le nombre de Sherwood (convection naturelle), il est calculé à partir de la corrélation [5,46] donné par l'équation (III.10).

Gr est le nombre de Grashof :

$$Gr = \frac{2 g \beta d_a^3 \rho_g (T_d - T_g)}{\mu_g^2} \quad (III.43)$$

$\beta = \frac{1}{T_f}$ la dilatation volumique thermique (en K^{-1}) avec $T_f = \frac{T_d + T_g}{2}$ est la température moyenne pour la quelle les propriétés de l'air sont évalués.

Sc étant le nombre de Schmidt définie par :

$$Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g D_v} \quad (III.44)$$

μ_g et ρ_g sont respectivement la viscosité dynamique et la masse volumique de l'air (Annexe I).

➤ Le flux de chaleur convectif entre l'air et la surface de la gouttelette est donné par :

$$Q_g = h_T S (T_g - T_p) \quad (III.45)$$

h_T le coefficient de transfert convectif qui défini par la relation suivante :

$$h_T = \frac{Nu_g k_g}{D_d} \quad (III.46)$$

k_g la conductivité thermique de l'air (Annexe I).

Nu_g est le nombre de Nusselt de l'air donné par la corrélation donné par l'équation (III.10) [5,46].

Pr est le nombre de Prandtl défini par :

$$Pr = \frac{\mu_g c_{p_g}}{k_g} \quad (III.47)$$

c_{p_g} la chaleur spécifique de l'air (Annexe I).

Le bilan énergétique à la surface de la gouttelette montre que le flux de chaleur absorbé par la gouttelette (Q_g) sert à réchauffer la gouttelette (Q_d) et d'autre part à provoquer le processus d'évaporation (Q_v). L'équilibre entre ces différents flux thermiques est donné par :

$$(m_s c_{ps} + m_l c_{pl}) \frac{\partial T_d}{\partial t} = h_T S (T_g - T_d) - h_m S (C_{vd} - C_{vg}) L_v \quad (III.48)$$

L'intégration de l'équation (III.30) permet de déterminer la vitesse instantanée de la goutte au cours de sa chute. En suite la position de déplacement de la gouttelette est déterminée à partir l'équation (III.24). Le taux d'évaporation est calculé à chaque étape par la variation de débit massique donné par l'équation (III.40), la température de la gouttelette est obtenue à chaque instant par intégration de l'équation (III.48). La variation de la taille de la gouttelette peut être déterminée à partir son volume comme suit :

$$\frac{d(D_d)}{dt} = - \frac{2h_m S}{\pi \rho_l D_d^2} (C_{vd} - C_{vg}) \quad (III.49)$$

ρ_l la masse volumique de l'eau dans la gouttelette (Annexe I).

Les propriétés thermophysiques de la gouttelette à la température T_d au cours de sa chute peuvent être déterminées en utilisant les formules empiriques déduites à partir de nos mesures (Chapitre IV, Annexe I).

$$\text{Viscosité dynamique (Pa.s)} \quad \mu = a + b * T_d + c * T_d^2 \quad (III.50)$$

$$\text{Tension de surface (N/m)} \quad \gamma = a_1 + b_2 * T_d + c_3 * T_d^2$$

III.B.4. Point critique

Comme nous l'avons présenté dans la partie A de ce chapitre, une gouttelette contenant des sels dissouts passe par diverses étapes pendant son évaporation, ce qui

mène à sa transformation en une poudre ou en particule solide. Et comme dans la déposition de couches minces par le spray pyrolyse, il est extrêmement important que les gouttelettes arrivant sur le substrat soient encore humides, de ce fait le critère qui assure cet état au moment de l'impact est le non apparition de la couche solide au tour de la gouttelette. En autre terme, l'évaporation est étudiée avant la formation d'une croûte solide, c.-à-d., notre modèle d'étude est limité à la première étape qui est compatible avec celle d'une gouttelette pure, et dans ce cas la loi D^2 est valide [26,46].

Dans notre modèle, l'évaporation de la gouttelette est limitée par le point critique de la fraction massique $\delta < \delta_{crit}$. Cette valeur critique δ_{crit} a été obtenue à partir de la porosité ε . Il a été établi que ε varie dans l'intervalle 0.36-0.44 [17]. La connaissance de δ_{crit} nous permettra de déterminer le point de transition de la gouttelette vers une particule.

Dans notre calcul, nous avons utilisé la définition suivante:

$$\delta_{crit} = \frac{\rho_s}{\rho_l} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad (III.51)$$

III.B.5. Procédure numérique

Le but de cette modélisation est de suivre l'évolution en fonction du temps (t) et/ou la position (y), la masse du solvant dans la gouttelette (m_l), son diamètre (D_d), sa température (T_d) et sa vitesse (v_d) ainsi que ses propriétés thermophysiques (ρ, μ) pendant son transport dans le milieu chaud situé entre le bec et le substrat avant la croissance de la couche mince.

Le problème est décrit par un système de cinq équations différentielles ordinaires linéaires avec des conditions initiales connues. La résolution de ce système basé sur l'intégration de ses équations est réalisée par l'utilisation de la méthode de Runge Kutta d'ordre 4.

L'étude est supposé unidimensionnelle, selon l'axe y qui correspond à l'axe central du substrat sur une distance limitée par 5 cm à partir du bec.

Le programme de résolution (langage FORTRAN) se compose de deux parties : un programme principal et des fonctions de calcul.

III.B.5.1. Programme principale

Dans cette simulation nous avons besoin de connaître les différentes propriétés cités ci-dessous (les valeurs sont données dans l'annexe I) :

- Phase gazeuse (milieu ambiant):
 - La température du gaz ambiant ($T_g = f(y)$).
 - La vitesse du gaz ambiant (v_g).
 - La pression d'évaporation d'eau dans le gaz ambiant ($P_{vg} = f(T_g)$).
 - La chaleur spécifique du gaz ambiant ($c_{pg} = f(T_g)$).
 - La conductivité thermique du gaz ambiant ($k_g = f(T_g)$).
 - La masse volumique du gaz ambiant ($\rho_g = f(T_g)$).
 - La viscosité dynamique du gaz ambiant ($\mu_g = f(T_g)$).
- Phase liquide (la gouttelette) :
 - Diamètre initiale de la goutte (D_d).
 - Température initiale de la goutte (T_d).
 - Vitesse initiale de la goutte (v_d).
 - Position initial de la goutte (y_d)
 - La fraction massique initiale (δ) et critique (δ_{crit}).
- Précurseur (source chimique du sel de zinc) :
 - La masse volumique du sel contenu dans la gouttelette (ρ_s).
 - La chaleur spécifique du sel contenu dans la gouttelette (c_{ps}).
 - La masse initiale du sel contenu dans la gouttelette (m_s).
- Solvant (eau distillé) :
 - La densité du solvant contenu dans la gouttelette ($\rho_l = f(T_p)$).
 - La chaleur spécifique du solvant contenu dans la gouttelette ($c_{pl} = f(T_p)$).
 - La chaleur latente d'évaporation du solvant ($L_v = f(T_p)$).
 - Le coefficient de diffusion de la vapeur du solvant dans le gaz ($D_v = f(T_p)$).
 - La masse initiale du solvant contenu dans la gouttelette (m_l).

Les équations(III.24), (III.30), (III.40), (III.48) et (III.49) relatives aux calculs des propriétés de la gouttelette sont transformées en relations de récurrences par la méthode de Runge Kutta d'ordre 4 comme suit :

$$\begin{aligned}
m_{l_{i+1}} &= m_{l_i} + \frac{\Delta t}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \\
D_{d_{i+1}} &= D_{d_i} + \frac{\Delta t}{6}(l_1 + 2l_2 + 2l_3 + l_4) \\
T_{d_{i+1}} &= T_{d_i} + \frac{\Delta t}{6}(m_1 + 2m_2 + 2m_3 + m_4) \\
v_{d_{i+1}} &= v_{d_i} + \frac{\Delta t}{6}(n_1 + 2n_2 + 2n_3 + n_4) \\
t_{i+1} &= t_i + \Delta t
\end{aligned}$$

Où Δt (s) est le temps d'incrément et les coefficients $k_{i=\overline{1,4}}$, $l_{i=\overline{1,4}}$, $m_{i=\overline{1,4}}$ et $n_{i=\overline{1,4}}$ sont calculés comme suit :

$$\begin{cases} k_1 = f_1(m_l, D_d, T_d, v_d) \\ k_2 = f_1(m_{l1}, D_{d1}, T_{d1}, v_{d1}) \\ k_3 = f_1(m_{l2}, D_{d2}, T_{d2}, v_{d2}) \\ k_4 = f_1(m_{l3}, D_{d3}, T_{d3}, v_{d3}) \end{cases} \begin{cases} l_1 = f_2(m_l, D_d, T_d, v_d) \\ l_2 = f_2(m_{l1}, D_{d1}, T_{d1}, v_{d1}) \\ l_3 = f_2(m_{l2}, D_{d2}, T_{d2}, v_{d2}) \\ l_4 = f_2(m_{l3}, D_{d3}, T_{d3}, v_{d3}) \end{cases} \begin{cases} m_1 = f_3(m_l, D_d, T_d, v_d) \\ m_2 = f_3(m_{l1}, D_{d1}, T_{d1}, v_{d1}) \\ m_3 = f_3(m_{l2}, D_{d2}, T_{d2}, v_{d2}) \\ m_4 = f_3(m_{l3}, D_{d3}, T_{d3}, v_{d3}) \end{cases} \begin{cases} n_1 = f_4(m_l, D_d, T_d, v_d) \\ n_2 = f_4(m_{l1}, D_{d1}, T_{d1}, v_{d1}) \\ n_3 = f_4(m_{l2}, D_{d2}, T_{d2}, v_{d2}) \\ n_4 = f_4(m_{l3}, D_{d3}, T_{d3}, v_{d3}) \end{cases}$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} m_{l_{i+1}} = m_l + \frac{\Delta t}{2} k_i \\ D_{d_{i+1}} = D_d + \frac{\Delta t}{2} l_i \\ T_{d_{i+1}} = T_d + \frac{\Delta t}{2} m_i \\ v_{d_{i+1}} = v_d + \frac{\Delta t}{2} n_i \end{cases}$$

Les fonctions f_1 , f_2 , f_3 et f_4 définies par les équations (III.40), (III.49), (III.48) et (III.30) sont calculées hors du programme principale.

III.B.5.2. Conditions de simulations

L'objectif de cette étude consiste à étudier numériquement les effets des conditions opératoires (nature, concentration, température) sur les propriétés de transport et évaporations d'une gouttelette d'une solution aqueuse de zinc utilisé dans l'élaboration des couches minces ZnO par la méthode spray pyrolyse ultrasonique. La qualité de ces couches minces nécessite que les gouttelettes restent humides avant d'attendre le substrat pour éviter la création des poudres. Selon les conditions expérimentales citées précédemment dans le chapitre I (tableau I.3), la condition de simulation est que, pendant le transport de la gouttelette dans le milieu chaud limité par la distance bec_substrat, l'arrêt du processus de calcul est forcé par la limite $m_l \neq 0$ et la fraction massique $\delta < \delta_{crit}$.

Nous avons trois solutions aqueuses de zinc : Acétate de zinc, Nitrate de zinc et Chlorure de zinc. Les propriétés initiales de gouttelette de ces solutions sont résumées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Conditions initiales d'une gouttelette de solution aqueuse de zinc selon les conditions de dépositions par spray pyrolyse ultrasonique.

Diamètre initiale (μm)	40
Température initiale ($^{\circ}\text{C}$)	20
Vitesse initiale (m/s)	0
Position initiale (cm)	0
Distance bec_substrat (cm)	5
Concentration initiale (mol/l)	0.05, 0.10, 0.15

Série 1 : Etude de l'effet de la nature de précurseur

Trois gouttelettes formées par trois solutions aqueuses de zinc différentes (acétate, nitrate et chlorure) ont les mêmes conditions initiales (Taille, température, vitesse et concentration) sont transportées dans le même milieu d'air chaud.

Série 2 : Etude de l'effet de la concentration du sel dans le solvant

Trois gouttelettes de la même solution aqueuse à base d'acétate de zinc avec trois concentrations différentes (0.05, 0.10 et 0.15 mol/l) sous les mêmes conditions initiales (Taille, température, vitesse) sont transportées dans le même milieu d'air chaud.

Série 3 : Etude de l'effet de la température de dépôt

Trois gouttelettes de la même solution aqueuse de zinc ont les mêmes conditions initiales (Taille, température, vitesse et concentration) sont transportées dans trois milieux d'air chaud de différentes températures générées par le chauffage d'un substrat disposé horizontalement de 250, 300 et 350 $^{\circ}\text{C}$.

Tableau III.2 : Différentes séries des échantillons numériques de simulation d'évaporation de gouttelette de zinc.

série	Précurseur	Concentration (mol/l)	Température de dépôt ($^{\circ}\text{C}$)
1	Acétate de zinc	0.10	300
	Nitrate de zinc		
	Chlorure de zinc		
2	Acétate de zinc	0.05	300
		0.10	
		0.15	
3	Acétate de zinc	0.10	250
			300
			350

RESULTATS ET DISCUSSION

Propriétés thermophysiques de solutions aqueuses de zinc.

Evaporation de gouttelette d'une solution aqueuse de zinc.

Effets des paramètres de spray pyrolyse sur les propriétés de couches minces ZnO.

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés des solutions aqueuses de zinc utilisées dans l'élaboration des couches minces ZnO et nous décrivons les influences des paramètres du spray sur les caractéristiques thermodynamiques d'une gouttelette de la solution pendant son transport dans l'espace bec_substrat ainsi que sur les propriétés morphologiques, structurels et optiques de couches minces ZnO déposées. L'effort porte essentiellement sur les effets de la nature chimique de la solution précurseur, concentration du sel dans la solution et la température du substrat. Des corrélations entre les propriétés des solutions et les caractéristiques de la gouttelette avec celle de la couche mince sont investiguées.

Pour cela, les résultats de ce chapitre sont divisés en trois parties : la première est consacrée à la mesure des propriétés thermophysiques des solutions de zinc, la deuxième consiste à la modélisation de caractéristiques d'évaporation de gouttelette de solutions sous des conditions de dépositions ; tandis que la troisième est réservée aux corrélations entre les deux premières parties avec certaines propriétés de couches minces ZnO.

PARTIE A PROPRIETES THERMOPHYSIQUES DE SOLUTIONS AQUEUSES DE ZINC

Dans cette partie nous avons présenté les mesures des propriétés thermophysiques des trois solutions aqueuses de zinc utilisées pour l'élaboration des couches minces ZnO par la méthode d'un spray pyrolyse ultrasonique. Elle consiste à l'étude de l'influence de la concentration, de la nature chimique et de la température de la solution sur la masse volumique, la viscosité et la tension superficielle de la solution, le nombre de Weber (We), le nombre de Reynolds (Re) et l'enthalpie de formation de surface (H_σ) des trois sels de zinc utilisés. Une corrélation entre les propriétés de la solution et les propriétés structurales et morphologiques des films post-déposés sera adressée dans la partie C de ce chapitre.

IV.A.1. Matériaux et méthodes

Pour réaliser couches minces de ZnO par spray pyrolyse, l'acétate de zinc dihydrate ($C_4H_6O_4Zn, 2H_2O$), le nitrate de zinc hexahydrate ($Zn(NO_3)_2, 6H_2O$) et le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) ont été employés dans cette étude. Pour préparer les solutions aqueuses, chaque sel a été dissous dans de l'eau distillée, où six différentes concentrations 0.02, 0.06, 0.10, 0.14, 0.18 et 0.20 (mol/l) ont été employées. Les solutions obtenues étaient transparentes. Les mesures thermophysiques de propriétés de solutions ont été effectuées dans la gamme de température variée entre la température ambiante 20°C jusqu'à 60°C (juste avant l'évaporation de la solution).

La masse volumique des solutions a été calculée directement; puisque le volume de la solution était déjà connue par laquelle la masse de la solution a été divisé et ainsi la masse volumique a été calculée.

La viscosité cinématique des solutions aqueuses de zinc a été mesurée par un viscosimètre de type d'Ubbelohde 520 20/II (Figure IV.1 (a)). Le viscosimètre a été suspendu à l'intérieur d'un bain d'eau chauffée avec une thermorégulation. Un volume de 15 ml de solution a été employé. Avant chaque mesure, le système utilisé est nettoyé avec une solution composée de 85% H_2O et 15% HCl suivi d'un rinçage avec du méthanol pour enlever toutes les impuretés qui peuvent gêner le mouvement du liquide pendant la mesure. Le temps mesuré lors du déplacement de la solution pour passer, pendant son

écoulement, par les deux positions fixées dans le tube et employés pour la mesure de la viscosité cinématique. Les viscosités dynamiques ont été déterminées en multipliant les viscosités cinématiques mesurées par les masses volumiques des solutions. Chaque valeur rapportée de la viscosité est la moyenne, au moins, de quatre lectures.

Les mesures de la tension superficielle des solutions aqueuses de zinc ont été effectuées à l'aide d'un tensiomètre de DUNOUY (Figure IV.1 (b)). Elle est basée sur la détermination de la force nécessaire pour soulever un anneau de platine, d'un diamètre de 3cm, et le détacher de la solution dans la quelle, il était immergé. L'anneau a été complètement nettoyé et séché avant chaque mesure. La solution a été placée dans un bain chauffé à diverses températures de l'ambiance (20°C) jusqu'à 60°C. Chaque valeur rapportée est une moyenne de cinq mesures.

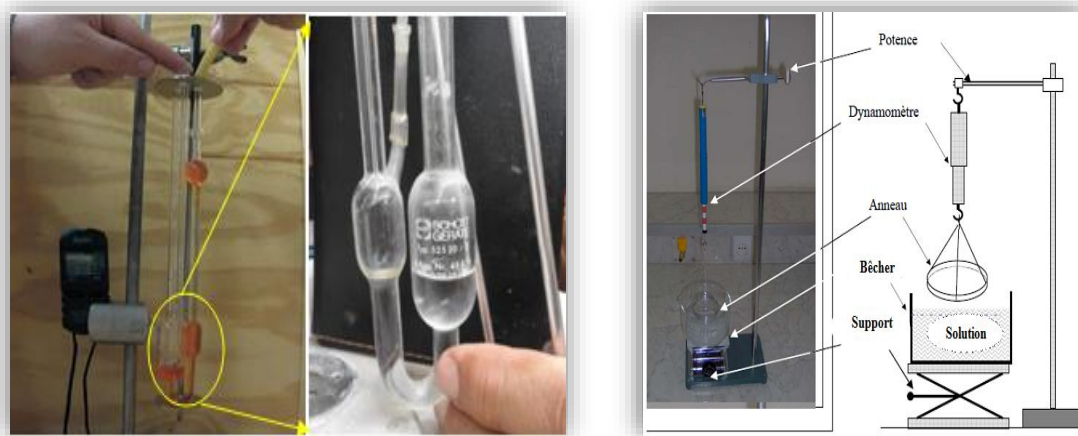


Figure IV.1 : (a-gauche) Viscosimètre de type d'Ubbelohde (520 20/II), (b-droite) Tensiomètre de type DUNOUY.

IV.A.2. Mesures des propriétés

IV.A.2.1. Les masses volumiques

Sur la figure IV.2 nous avons rapporté la variation de la masse volumique de la solution (ρ) avec la concentration (figure IV.2.a) et la température (figure IV.2.b) pour les trois sources étudiées des sels de zinc.

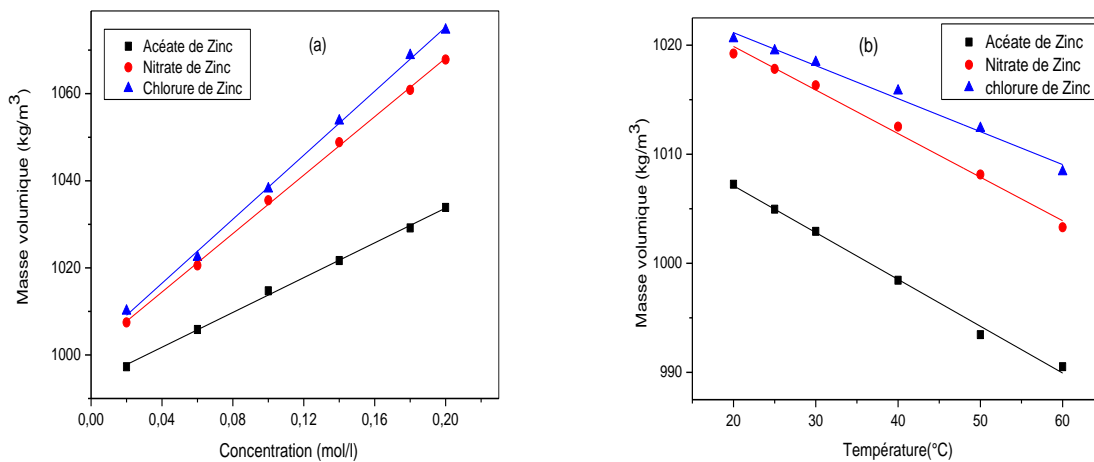


Figure IV.2 : Variation de la masse volumique pour les trois solutions aqueuses de zinc : (a) en fonction de la concentration à une température fixe (30°C) ; (b) en fonction de la température à une concentration fixe (0.05mol/l).

La masse volumique augmente linéairement avec la concentration. Tandis que, l'augmentation de la température réduit la masse volumique de solution quelque soit la nature du sel. A une concentration élevée, la solution de chlorure de zinc a des valeurs de masse volumique plus élevées (1074,98 kg/m³) suivie du nitrate de zinc (1068,19 kg/m³) et l'acétate de zinc (1033,89 kg/m³).

IV.A.2.2. Les viscosités

Les dépendances de la viscosité de la solution (μ) vis à vis de la concentration et de la température sont rapportées dans les figures IV.3.a et IV.3.b respectivement. Comme on peut le voir, la viscosité adopte un comportement semblable à celui de la masse volumique c.-à-d. elle est augmentée avec la concentration et réduite avec la température. La température a un plus grand effet sur la viscosité que la concentration. La valeur de la viscosité change légèrement avec la nature de sel à basse concentration. Elle est classée dans l'ordre croissant suivant: acétate de zinc, chlorure de zinc et de nitrate de zinc avec les valeurs respectives: 0,85, 0,87 et 0,88 mPa.s. Tandis que, à une plus grande concentration la viscosité des trois précurseurs sont sensiblement la même. La variation de viscosité peut être expliquée en termes de mobilité d'espèce. Avec la croissance de la température, la mobilité de l'espèce devient plus grande entraînant une réduction de la viscosité. Cependant, avec l'augmentation de la concentration de la

solution en sel et ensuite, la masse volumique de solution, la mobilité et le libre par cour moyen de l'espèce sont réduits, ce qui provoque l'élévation de la viscosité de la solution.

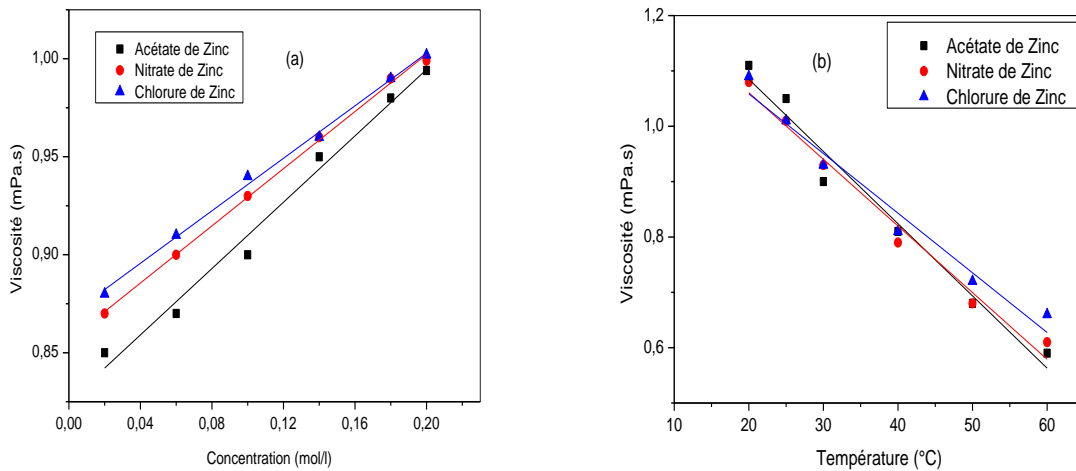


Figure IV.3 : La dépendance de viscosité- température pour les trois solutions aqueuses de zinc :(a) à une température fixe (40°C) et (b) à une Concentration fixe (0.10mol/l).

IV.A.2.3. Les tensions de surface

Les figures IV.4 (a) et (b) représentent respectivement la variation de la tension de surface (σ) mesurée en fonction de la concentration et de la température pour différentes sources de sel. Comme on peut le voir, la tension superficielle augmente linéairement avec la concentration en sel, tandis qu'elle est réduite avec l'augmentation de la température de solution. Ceci est confirmé par les résultats de Ali et al.[1], ils ont étudié la variation de la tension superficielle de différentes solutions alcalines et avaient rapporté le même comportement de la tension superficielle avec la température et la concentration des solutions.

Comme dans le cas de la viscosité, la solution de chlorure de zinc a une tension superficielle plus élevée que celles de nitrate de zinc et d'acétate de zinc. A la température ambiante et à la concentration élevée, les tensions superficielles des différentes solutions sont respectivement de 73,08 mN/m pour l'acétate de zinc, de 76,65 mN/m pour le nitrate de zinc et de 78,89 mN/m pour la solution de sel de chlorure de zinc.

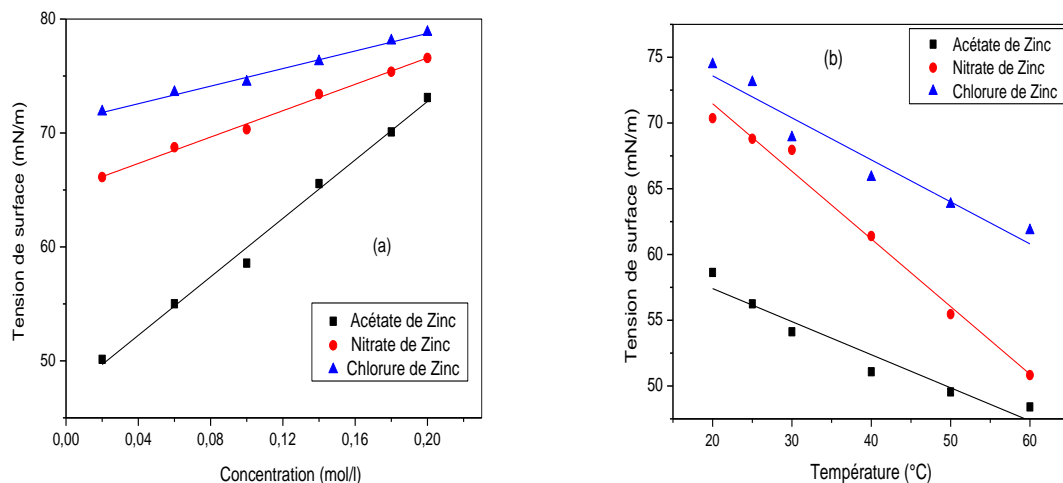


Figure IV.4 : Variation de tension superficielle pour les trois solutions aqueuses de zinc en fonction de : (a) contre la concentration à une température fixe (20°C) et (b) la température à une concentration fixe (0,10 mol/l).

IV.A.3 Exploitation de mesures

Les résultats de mesures de la masse volumique, de la viscosité et de la tension superficielle ont été appliqués pour calculer les nombres de Weber (We); de Reynolds (Re) et de l'enthalpie de formation de surface (H_σ) ainsi que leurs variations par rapport à la source de zinc et la concentration.

La formation de la couche mince par le spray pyrolyse passe par quatre étapes principales: formation de la gouttelette par l'atomisation de la solution, chauffage et/ou évaporation de gouttelette pendant son transport entre le bec et le substrat, l'atterrissage de la gouttelette et son étalement sur la surface chaude (mouillage), et finalement, se termine par la réaction en la surface menant à la formation de la couche solide. Tous ces processus commandent les propriétés structurales de films déposés. Le principe fondamental de chaque étape devrait être bien connu pour comprendre le processus de croissance de film. Le mode d'étalement de la gouttelette est crucial pour la formation du film ZnO. Le petit étalement mène à une surface rugueuse et à une couche non uniforme tandis qu'une plus grande propagation mène à une surface de film uniforme et lisse. La propagation de la gouttelette est influencée par la taille de la gouttelette, sa vitesse d'impact, sa tension superficielle et la rugosité de surface chaude. La force d'entraînement de la propagation de gouttelette est son énergie cinétique, alors

que la viscosité de solution et la tension superficielle sont l'origine de la résistance contre la propagation de la gouttelette sur la surface du substrat.

IV.A.3.1. Le nombre de Weber

Le nombre adimensionnel de Weber donne une perspicacité relative sur le rapport entre l'énergie cinétique et la tension superficielle. Il est défini par la relation suivante:

$$We = \rho v^2 \frac{D_{drop}}{\sigma} \quad (IV.1)$$

Là où ρ est la masse volumique de la solution, v la vitesse de la gouttelette, D_{drop} est le diamètre de gouttelette et σ est la tension superficielle de solution. La vitesse de déplacement de la gouttelette dans le cas d'un spray pyrolyse ultrasonique est égale à 0,3 (m/s) [2].

Pour une grande valeur de We , l'énergie cinétique est prépondérante à la résistance due à la tension superficielle causant ainsi une propagation plus grande de la gouttelette. Cependant, pour des faibles valeurs de We , le mouillage de la surface est minimale et le rayon d'impact est plus près du rayon initial de la gouttelette.

IV.A.3.2. Le nombre de Reynolds

D' autre part, le rapport relatif entre l'énergie cinétique et la résistance de viscosité est donné par le nombre de Reynolds exprimé par:

$$Re = \rho v \frac{D_{drop}}{\mu} \quad (IV.2)$$

Où μ est la viscosité de la solution (gouttelette).

Sur la Figure IV.5 nous avons rapporté la variation du nombre We (figure IV.5.a) et nombre de Re (figure IV.5.b). Comme il est montré, les deux nombres We et Re diminuent avec l'augmentation de concentration. Par comparaison aux autres sources de sels, on remarque que la solution d'acétate de zinc est caractérisée par des plus grandes valeurs de deux nombres.

Aussi bien que pour We , à la valeur élevée de Re , l'énergie cinétique permet à vaincre facilement la résistance visqueuse et favorise la propagation. Tandis que la faible valeur

de Re freine la propagation de la gouttelette. Ensuite, à travers les influences de ces nombres de We et Re , la forme d'impact de la gouttelette et la morphologie du film mince de ZnO formé par le spray pyrolyse sont contrôlées.

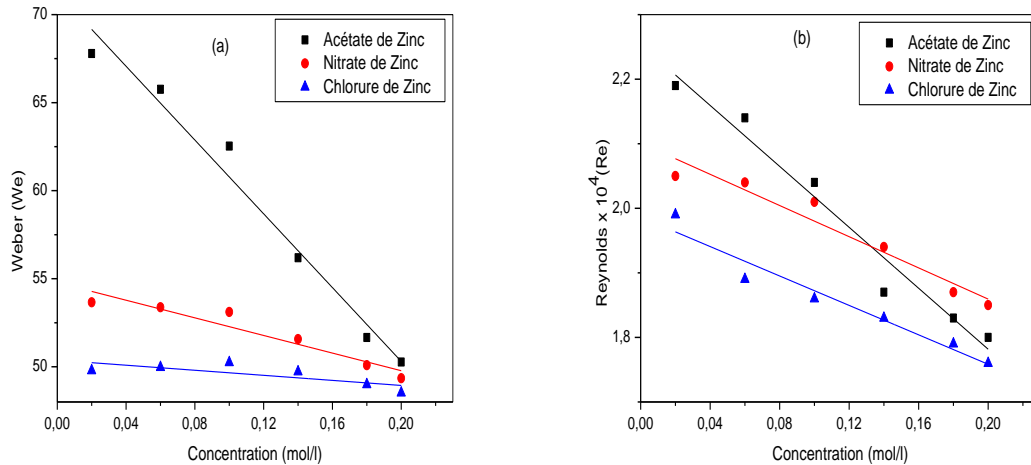


Figure IV.5 : Variations(a) du nombre de Weber et (b) du nombre de Reynolds en fonction de la concentration pour trois solutions aqueuses de zinc à la température fixe à 20°C.

IV.A.3.3. L'enthalpie de formation de surface

Par l'extrapolation linéaire de la variation de données de mesures de la tension superficielle en fonction de la température, l'enthalpie de la formation en surface est estimée en employant l'équation suivante [3,4]:

$$H_{\sigma} = \sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_{C,p} \quad (IV.3)$$

Où σ désigne la tension de surface et T la température. Les indices inférieurs ; C et p indiquent que la dérivée est à une concentration C et pression p constantes.

Sur la figure IV.6 nous avons reporté la variation de l'enthalpie de formation de surface en fonction de la concentration et de la nature de sels. Ces courbes nous informent sur l'énergie nécessaire pour la formation en surface du liquide. La faible valeur d'enthalpie de formation signifie que le liquide peut s'étaler facilement pour former une grande surface liquide et une plus grande mouillabilité. Comme on peut le constater, l'acétate de zinc possède la plus basse enthalpie de formation, par comparaison aux autres sels; ce qui est conforme aux basses valeurs de la viscosité et de la tension superficielle mesurées en ce sel.

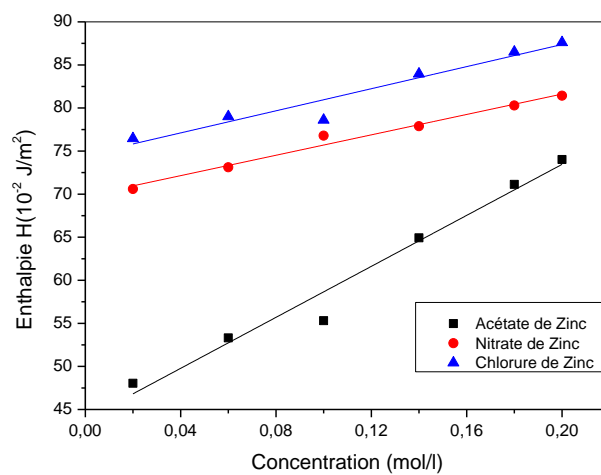


Figure IV.6 : Variations d'enthalpie de formation de surface en fonction de la concentration pour les trois solutions aqueuses de zinc.

PARTIE B EVAPORATION DE GOUTTELETTE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE ZINC

Cette deuxième partie est dédiée à comprendre le processus de l'évaporation de la gouttelette et ses propriétés pendant le transport et avant l'impact sur le substrat et la croissance de la couche mince ZnO. L'étude de cette étape est décisive pour optimiser les meilleures conditions opératoires pour obtenir une bonne qualité des couches minces. Pour cela ; l'étude numérique de la dynamique d'une gouttelette s'est effectuée. Cette investigation de simulation est appliquée sur une gouttelette d'une solution aqueuse de zinc des trois solutions chimiques. Les conditions de simulation sont celles d'un spray pyrolytique utilisées dans l'élaboration des couches minces de ZnO telles que : la taille, le taux d'évaporation, la température, la vitesse, la fraction massique et la distance d'évaporation. L'influence de la concentration du sel de zinc, la nature du précurseur de zinc (acétate, nitrate et chlorure de zinc) et la température du milieu de spray lié à la température de substrat est prise en considération dans cette étude.

IV.B.1. Validation du code de calcul

D'abord, nous devons valider le code de calcul (Chapitre III). Le modèle actuel est validé pour la première étape de l'évaporation des gouttelettes contenant des composants dissous dans l'eau aussi bien que les solides insolubles, pour lesquels la diffusion convective est un mécanisme principal de transport. Comme nous ne connaissons aucune donnée expérimentale sur cette étude; les résultats de simulation ont été validés par la comparaison avec ceux de M. Kadja et G. Bergeles [5] pour la première étape de l'évaporation de la gouttelette de charbon-eau. Leurs résultats ont été précédemment validés pour la première étape avec la théorie donnée par Samuel et al. [6]. Les paramètres entrant dans le modèle, la gouttelette charbon-eau, sont montrés dans le tableau IV.1.

Il est bien connu que la loi D^2 pour des gouttelettes pures est valide dans toute la première étape de l'évaporation. Les valeurs de D^2 (Figure IV.7 (a)) et de la température de gouttelette (Figure IV.7 (b)) en fonction du temps dans les cas de gouttelette l'une à base d'acétate de zinc-eau et l'autre par du charbon-eau ([5]) sont représentées sur la figure IV.7. La confrontation de nos résultats de la simulation avec ceux d'un modèle

équivalent [5] montre d'un bon accord et justifie que notre modèle est applicable dans le cas d'évaporation d'une gouttelette.

Tableau IV.1 : Propriétés de gouttelette charbon-eau [5].

Propriétés	valeurs
Masse volumique de solide (kg/m ³)	2300
Chaleur spécifique de solide (J/kg K)	837
Masse volumique de l'eau (kg/m ³)	1000
Chaleur latente de l'eau (J/kg)	2453.7 10 ³
Chaleur spécifique de l'eau (J/kg K)	4183
Diamètre initial de la goutte (μm)	100
Porosité de solide (-)	0.3
Vitesse de l'air (m/s)	0
Température de l'air ambiant (°C)	100
fraction massique Initiale (-)	0.3

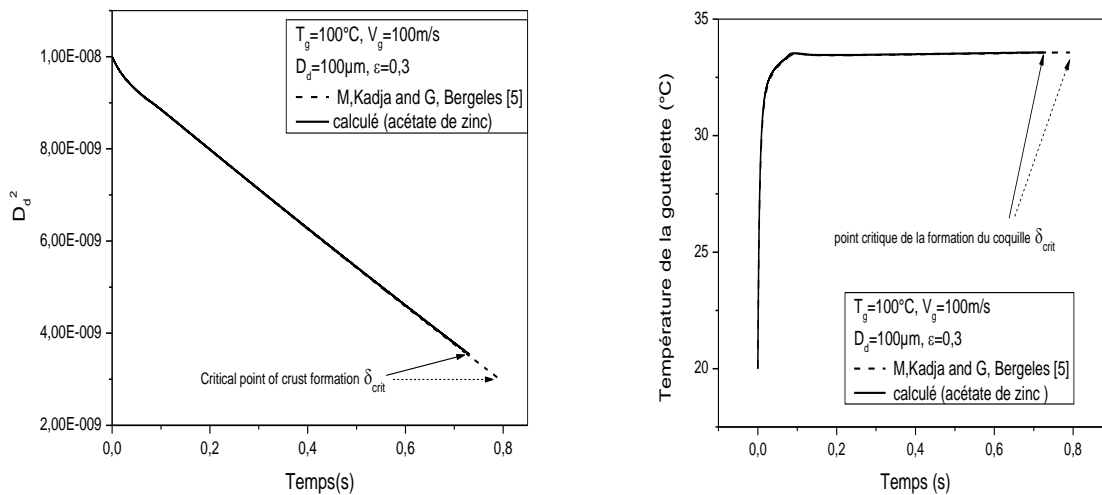


Figure IV.7. : Comparaison des résultats du modèle avec ceux de [5]: première étape d'évaporation.

IV.B.2. Effet du paramètre de spray pyrolyse sur l'évaporation de gouttelette

IV.B.2.1 Effet de la nature de précurseur

L'importance du choix des précurseurs est un avantage de la technique de spray pyrolyse. Les exigences principales pour le sel de précurseur sont: le sel doit être soluble dans le solvant (comme eau), et il doit se décomposer en oxyde à la température de pyrolyse (de substrat).

Afin d'étudier l'effet de la solution de précurseur sur l'évaporation de gouttelette dans des conditions de déposition d'une couche mince ZnO par le spray pyrolyse, trois différentes sources de zinc ont été examinées: acétate de zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$), nitrate de zinc ($(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) et le chlorure de zinc ($ZnCl_2$), supposant que les fractions massiques critiques δ_{crit} pour ces sels sont respectivement : 2.61, 3.11 et 4.36 (calculés à partir l'équation (III.54)). Pour les conditions initiales identiques suivantes, $D_d = 40\mu m$, $T_d = 20^\circ C$, $v_d = 0m/s$, $\delta_{ini} = f(C_{zinc} = 0.1mol/l)$, $T_g = f(y, T_s = 300^\circ C)$, considérant la distance bec_substrat (y) est constante. Les résultats numériques relatifs à la dynamique de la gouttelette et son évaporation dans l'espace bec_substrat sont montrés dans les figures IV.8 (a-d).

La figure IV.8 (a) présente la variation de la fraction massique et le taux d'évaporation en fonction du temps de chute de la gouttelette. Comme on peut le voir sur cette figure, une réduction de la masse liquide pour les trois gouttelettes aqueuses de zinc suit la même tendance ce qui conduit à une augmentation dans la fraction massique jusqu'aux points critiques. Comme le montre la figure IV.8 (b), ces diminutions dans la masse liquide mènent également la réduction du diamètre de la gouttelette. Dans la figure IV.8 (c), nous avons représenté l'évolution de la vitesse des gouttelettes. Il semble qu'il y a deux périodes; la première montre une croissance rapide dans un temps court jusqu'à une valeur maximum de 0.3 m/s ceci est identique pour tous les précurseurs de zinc, après cette période, la vitesse reste constante jusqu'au point critique. Pour déterminer la distance d'évaporation bec_substrat correspondante, avant la formation de la micro-coquille, la distance d'évaporation est présentée dans la figure IV.8 (d).

Dans l'ensemble, les gouttelettes à base de zinc montrent des tendances identiques pour toutes les caractéristiques. Cependant la différence apparaît dans les temps à prendre pour atteindre les valeurs critiques. En effet, les résultats numériques montrent que l'évaporation commence par la gouttelette de nitrate de zinc avec un temps d'évaporation égale à 121,8 ms. Ce temps passe à 122,4 ms pour la goutte d'acétate de zinc et enfin à 124,7 ms pour la gouttelette de chlorure de zinc, ce qui signifie une évaporation plus lente. En conséquence, les caractéristiques finales des gouttelettes justes avant l'impact sur le substrat chauffé peuvent être déduites. Les plus importantes sont les tailles, les températures et les distances; (8,7 μm , 57,49 $^\circ C$, 3,61 cm) pour le

chlorure de zinc (11,26 μm , 56,99 $^{\circ}\text{C}$, 3,54 cm) pour l'acétate de zinc et (11,86 μm , 56,85 $^{\circ}\text{C}$, 3,52 cm) pour le nitrate de zinc.

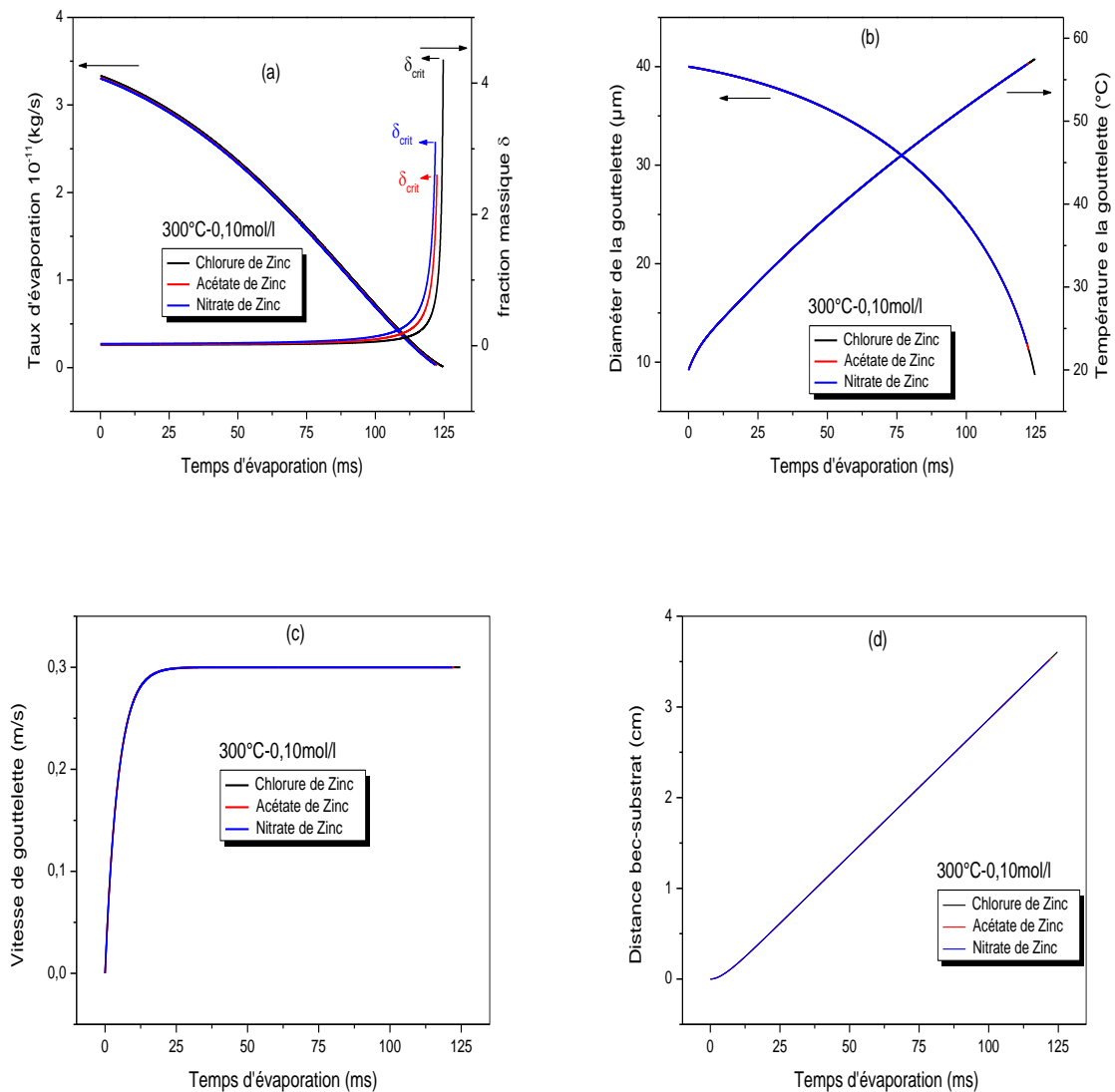


Figure IV.8 : Évolutions temporelle des propriétés thermodynamiques d'une gouttelette aqueuse contenant un précurseur de zinc : (a)taux d'évaporation et fraction massique, (b) diamètre et température, (c)vitesse, (d) distance de transport.

D'autres propriétés significatives comme la viscosité (μ) et la tension de surface (σ) sont représentées dans la figure IV.9. Comme on peut le voir, pour les trois gouttelettes de zinc, les deux propriétés thermodynamiques (μ) et (σ) diminuent avec le temps, ceci est la conséquence de l'augmentation de leurs températures pendant le vol. Au point critique, la gouttelette de chlorure de zinc a une tension superficielles et une viscosité dynamique plus élevées (62,25 mN /m, 0,67 mPa.s) tandis que la gouttelette avec l'acétate de zinc a des valeurs plus faibles (49,05 mN /m, 0,62 mPa.s).

Les différentes données thermodynamiques au point critiques de l'évaporation des gouttelettes à base de trois précurseurs de zinc pendant la chute dans l'espace bec_substrat aux conditions ($T_s=300^{\circ}\text{C}$ et 0.1 mol/l), sont récapitulées dans le tableau IV.2.

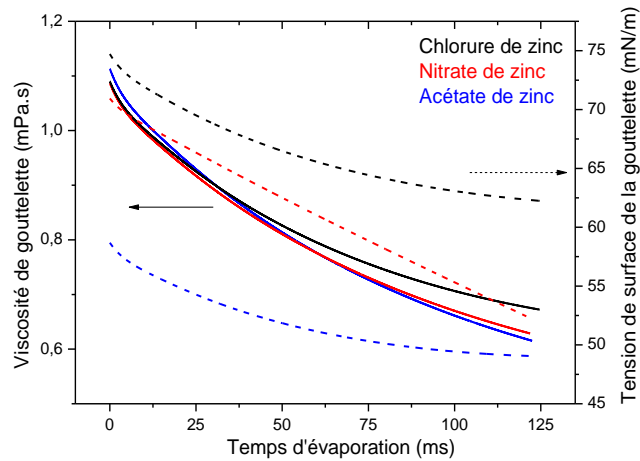


Figure IV.9: Propriétés thermophysiques de l'évaporation des gouttelettes aqueuses de Zn. Viscosité (—) et tension superficielle (----).

Le processus de transformation de gouttelette dans l'espace bec_substrat sous les conditions de déposition de couches minces ZnO lié à la nature du précurseur est représenté par le schéma donné dans la figure IV.10 avec un détail des propriétés au point critiques récapitulé dans le tableau IV.2.

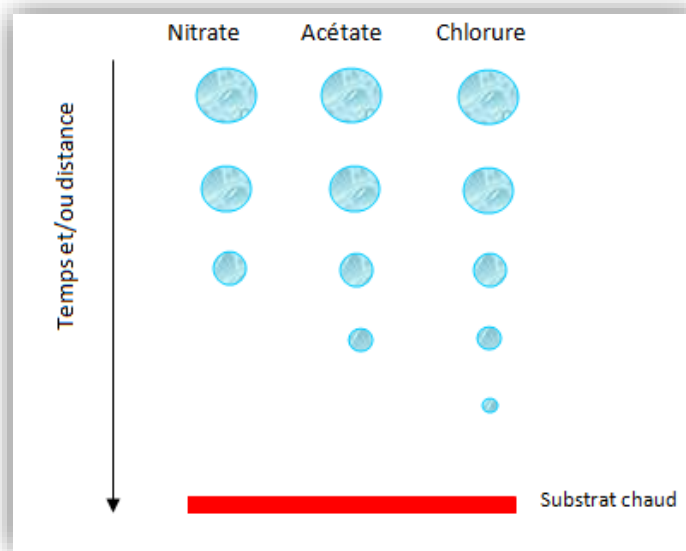


Figure IV.10 : Processus de transport et d'évaporation de gouttelette spray lié à la nature du précurseur ; dans la déposition de couches minces ZnO ; à la même température du substrat.

Tableau IV.2 : Données thermodynamiques au point critique de l'évaporation des gouttelettes à base de trois précurseurs de zinc pendant la chute dans l'espace bec_substrat aux conditions ($T_s=300^\circ\text{C}$ et 0.1 mol/l).

Précurseurs de zinc	Temps critiques	δ_{crit} fraction massique	Taille (μm)	$T_d(^{\circ}\text{C})$	Distance (cm)	$H(\text{Kcal/mol})[10]$	σ (mN/m)	μ (mPa.s)
Nitrate de zinc	121.8	3.1	11.86	56.80	3.52	10	52.29	0.63
Acétate de zinc	122.4	2.6	11.26	57.00	3.54	0.1	49.05	0.62
Chlorure de zinc	124.7	4.4	8.70	57.50	3.61	30	62.25	0.67

IV.B.2.2. Effet de la concentration du sel dans la solution

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale de la solution sur les différentes propriétés de gouttelette pendant l'évaporation et avant la formation de la coquille de poudre, nous l'avons fait varier dans le domaine 0,05 à 0.15mol/l, qui est le plus utilisé expérimentalement. Pour les conditions initiales identiques suivantes : $D_d = 40\mu\text{m}$, $T_d = 20^\circ\text{C}$, $v_d = 0\text{m/s}$, $\delta_{ini} = f(C_{acétate\ de\ zinc})$, $T_g = f(y, T_s = 300^\circ\text{C})$, tout en considérant que la distance bec_substrat (y) reste constante. Les résultats numériques des trois gouttes d'acétate de zinc sont montrés dans la figure VI.11 (a-c). La figure IV.11 (a) montre la réduction de diamètre et la variation de la température de gouttelette en fonction du temps d'évaporation. On n'observe aucun changement apparent sur l'étape ou la vaporisation se produit avant la formation de coquille (fraction massique critique) en fonction du contenu initial du sel dissous. La différence entre les trois gouttes, formées de divers concentrations d'acétate réside dans le temps d'évaporation de chacune pour atteindre le point critique de la formation d'une coquille (poudre).

La gouttelette de concentration faible reste plus long temps (124.2ms) pour s'évaporer et se termine par un diamètre final plus petit (9,27 μm); tandis que, la gouttelette de concentration élevée met un temps plus faible (120,9 ms) pour s'évaporer et une taille finale plus grande (12,71 μm). De même, les profils de température temporels de la surface de gouttelette ne montrent pas une variation distinctive car plus de sel est présent dans la solution de gouttelette. Il y a alors un petit gradient de la température qui augmente lentement avec le temps. La figure IV.9 (b) porte des informations sur la

distance bec_substrat et peut servir de guide aux expérimentateurs afin d'éviter la formation de poudre différentes concentrations de zinc.

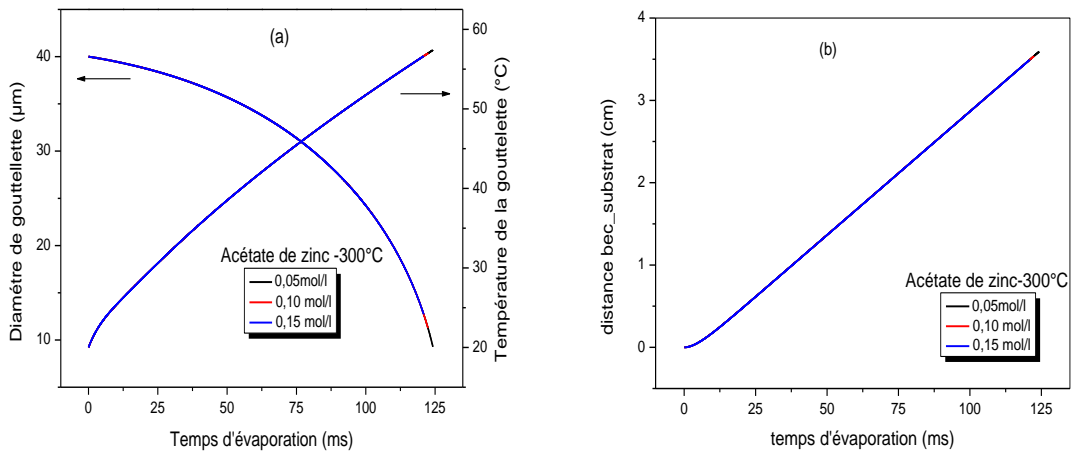


Figure IV.11: Variations, en fonction du temps, des paramètres physiques des gouttelettes d'acétate de zinc avec trois concentrations initiales différentes : 0.05, 0.10 et 0.15 mol/l. (a) Diamètre et température (b) la distance de chute.

En conclusion, l'addition de la quantité du solvant (l'eau) à la gouttelette a l'effet de retarder la formation de poudre en raison d'un temps plus long d'évaporation (124.2ms).

Afin de voir l'effet de la concentration de sel sur les propriétés thermophysiques de la gouttelette, la figure IV.12 montre que la viscosité et la tension superficielle diminuent avec le temps d'évaporation, s'expliquant par l'augmentation de leur température. Juste avant d'atteindre le point critique, on observe que la gouttelette ayant la concentration (0.15 mol/l) ait les valeurs les plus élevées pour les deux propriétés (59.36 mN/m, 0.68 mPa.s). Tandis que la gouttelette de faible concentration (0.05 mol/l) ; a les valeurs les plus basses (46.70 mN/m, 0.57 mPa.s).

Le processus de transformation de gouttelette dans l'espace bec_substrat sous les conditions de déposition de couches minces ZnO lié à la concentration du sel est représenté par le schéma donné dans la figure IV.13 avec un détail des propriétés aux points critiques récapitulés dans le tableau IV.3.

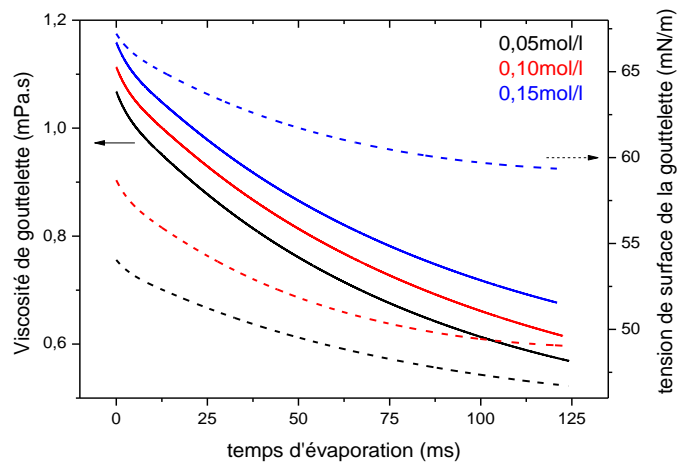


Figure IV.12 : Propriétés thermophysiques de l'évaporation de gouttelette aqueuse d'acétate de zinc pour différentes concentrations. Viscosité (—) et tension superficielle (----).

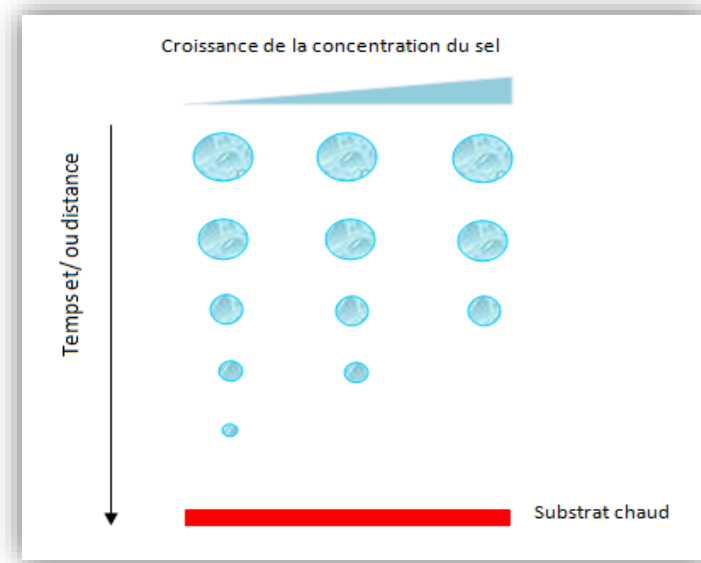


Figure IV.13 : Processus de transport et d'évaporation de gouttelette spray; lié à la concentration du sel; dans la déposition de couches minces ZnO ; à la même température du substrat.

Tableau IV.3 : Données thermodynamiques au point critique de l'évaporation des gouttelettes à base d'acétate de zinc pour trois concentration pendant la chute dans l'espace bec_substrat aux conditions ($T_s=300^\circ\text{C}$).

Concentration du sel d'acétate de zinc (mol/l)	Temps critiques	δ_{crit} fraction massique	Taille (μm)	$T_d(^\circ\text{C})$	Distance (cm)	$H(\text{Kcal/mol})[10]$	σ (mN/m)	μ (mPa.s)
0.05	124.2	2.6	8.57	57.51	3.59	0.1	46.70	0.57
0.10	122.4	2.6	11.26	57.00	3.54	0.1	49.05	0.62
0.15	120.9	2.6	11.74	56.80	3.49	0.1	59.36	0.68

IV.B.2.3. Effet de température du milieu lié à celle du substrat

Afin d'étudier comment la température de substrat des couches minces de dépôt affecte l'évaporation de la gouttelette pendant son transport, trois valeurs ont été considérées: 250°C , 300°C et 350°C , qui correspondent à trois vitesses d'air 0.25m/s , 0.30m/s et 0.35m/s respectivement. Ces trois dernières vitesses dues à la convection ont été obtenues par mesures expérimentales à l'aide d'un anémomètre à fil chaud placé sur l'axe vertical entre le bec et le substrat chaud.

Comme présenté précédemment (la figure III.7), le gradient de température de l'air sur l'axe vertical substrat_bec diminue. Quand la température de substrat augmente, elle accroît le gradient de température de l'air. La figure IV.14 représente les caractéristiques de transport et d'évaporation de gouttelette d'acétate de zinc ayant une taille initiale de $40\mu\text{m}$, une température de 20°C et une concentration égale à 0.10mol/l . Il est évident que plus la température du milieu (air), dans lequel la gouttelette se déplace est augmentée, plus celle de la gouttelette augmente jusqu'à atteindre le point critique qui dépend de T_s (la figure IV.14 (a)). Un temps d'évaporation important induit une diminution rapide de la taille de la gouttelette.

D'une façon générale, on note que la taille de la gouttelette diminue de 28% lorsque sa température de surface atteint le point critique de la fraction massique. Ces tailles changent dans l'ordre de la température augmentant du $11,31$, $11,26$ à $11,22 \mu\text{m}$ (la figure IV.14 (a)) à différents temps et distances (la figure IV.14 (b)). La figure IV.14 (b)

montre que l'évaporation de la gouttelette dans le milieu le plus chaud s'effectue rapidement sur une distance minimale. Ce dernier augmente quand la température de substrat diminue. Ces résultats sont en bon accord avec ceux observés par Siefert [7].

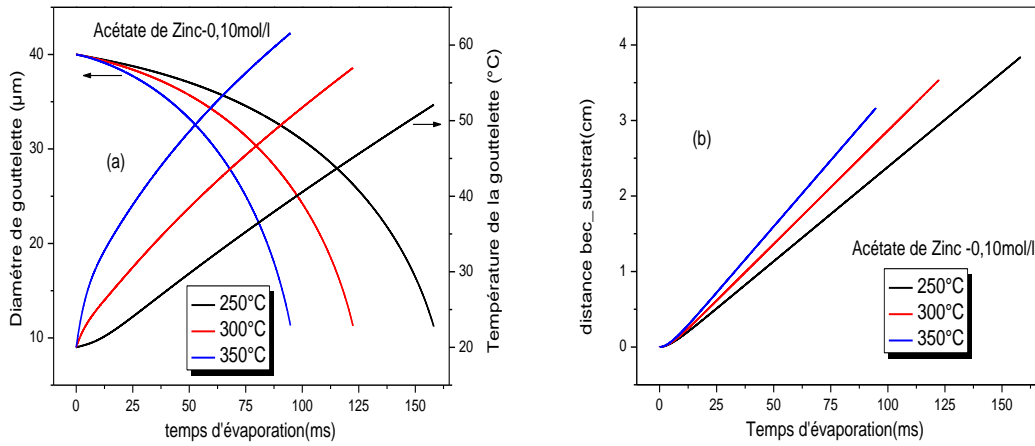


Figure IV.14: Variation, en fonction du temps, des propriétés thermophysiques d'une gouttelette d'acétate de zinc : (a)Diamètre et température, (b) distance de transport pour trois températures de substrat : 250, 300 et 350°C.

La figure IV.15, illustre l'effet de la température du milieu sur les propriétés thermophysiques d'une gouttelette à base de zinc. Elle montre les évolutions de la viscosité et la tension superficielle pendant le transport et avant d'atteindre le point critique. Ces propriétés sont très sensibles à la température moyenne. Elles diminuent pendant l'évaporation quand de la température de gouttelette et du milieu augmentent.

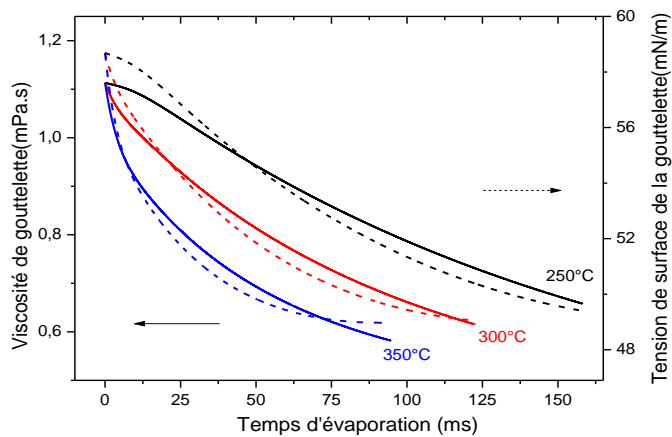


Figure IV.15: Propriétés thermophysiques de l'évaporation de gouttelettes aqueuses d'acétate de zinc pour différentes températures de substrat. Viscosité (—) et tension superficielle (----).

Le processus de transformation de gouttelette dans l'espace bec_substrat sous les conditions de déposition de couches minces ZnO lié à la température du substrat est représenté par le schéma donné dans la figure IV.16 avec un détail des propriétés aux points critiques récapitulés dans le tableau IV.4.

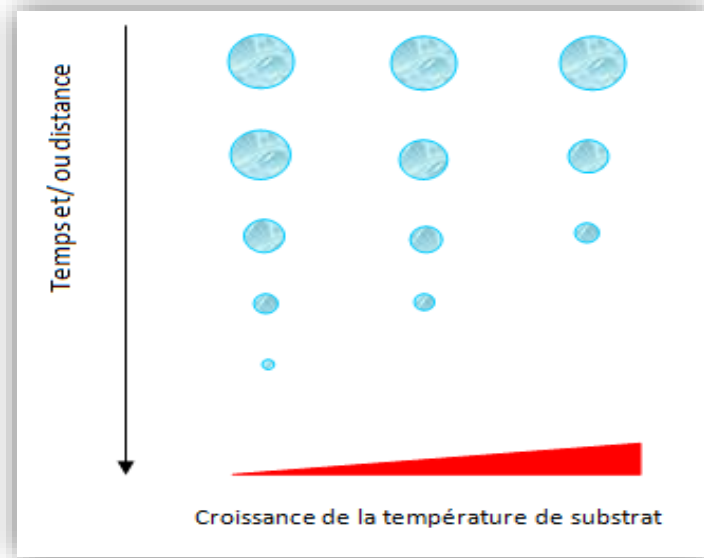


Figure IV.16 : Processus de transport et d'évaporation de gouttelette spray lié à la température de substrat; dans la déposition de couches minces ZnO à la même concentration du sel.

Tableau IV.4 : Données thermodynamiques au point critiques de l'évaporation des gouttelettes à base d'acétate de zinc pour trois température de substrat pendant la chute dans l'espace bec_substrat aux conditions (0.10 mol/l).

Température de substrat (°C)	Temps critiques	δ_{crit} fraction massique	Taille (μm)	T_d (°C)	Distance (cm)	H (Kcal/mol)[10]	σ (mN/m)	μ (mPa.s)
250	145.2	2.6	11.22	54.90	4.22	0.1	49.40	0.66
300	122.4	2.6	11.26	57.00	3.54	0.1	49.05	0.62
350	100.6	2.6	11.31	59.62	2.89	0.1	48.98	0.58

PARTIE C EFFETS DE SPRAY PYROLYSE SUR LES PROPRIETES DE COUCHES MINCES ZnO

Dans cette troisième partie nous présentons les résultats expérimentaux des caractérisations structurale, morphologique et optique de trois séries d'échantillons. Cette étude est menée dans le but d'étudier les influences des conditions opératoires telles que : la concentration de précurseur de zinc, la nature du précurseur de zinc (acétate, nitrate et chlorure de zinc) et la température de déposition (250°C, 300°C et 350°C) sur les propriétés de films. Une corrélation entre ces caractéristiques et les propriétés thermophysiques des précurseurs de zinc et même des propriétés de gouttelettes étudiées dans les parties A et B est proposé dans ce travail.

IV.C. 1. Effet de la nature de précurseur

Des couches minces de ZnO ont été déposées par spray pyrolyse à ultrason, sur un substrat en verre, en utilisant des solutions préparées par trois sels de zinc différents avec la même concentration 0,10 mol/l. Le générateur ultrasonique délivre un signal de fréquence de 40KHz atomisant la solution en un nuage composé des fines gouttelettes uniforme de même diamètre de 40µm. La température du substrat a été fixée à 300 °C, la distance entre le bec et le substrat était égale à 5 cm, le temps de dépôt était de 10 min.

IV.C. 1.1 Propriétés structurelles

La composition des films a été analysée en utilisant la diffraction de rayons X (XRD), les diffractogrammes des différents échantillons de couches minces de ZnO sont rapportés sur le figure IV.17.

Comme montré ; les films se composent de ZnO, justifié par la présence des pics de diffraction assignés au plans (002), (100) et (101) de la phase Wurtzite de ZnO (carte 6-0416 de JCPDS). Le film préparé avec du chlorure de zinc montre un pic plus pointu et intense selon l'orientation préférentielle (002) par comparaison aux autres sources de sel. Ceci indique que le chlorure de zinc produit des couches minces de ZnO avec une meilleure cristallinité, une plus grande taille des cristallites (figure IV.18) et une croissance du film est réalisée le long de l'axe (*c*) normale au substrat. Les mêmes tendances ont été rapportées par Lehraki et *al.* [8]. Comme montré dans les figures IV.3 et IV.4, le chlorure de zinc a une tension superficielle et viscosité dynamique plus grandes, ceci gêne la

gouttelette de s'étaler sur la surface de substrat. En conséquence, ceci favorise, après décomposition de solution, la croissance verticale (le long de l'axe de c) comme déduit du diagramme diffraction de XRD. Tandis que, en utilisant le précurseur caractérisé par une faible tension superficielle et de viscosité de solution, telle que l'acétate de zinc ou nitrate de zinc, la gouttelette s'aplatie et s'étales plus après son impact sur le substrat, ceci ramène à une croissance du film le long de l'axe c avec une réduction de la taille des cristallites.

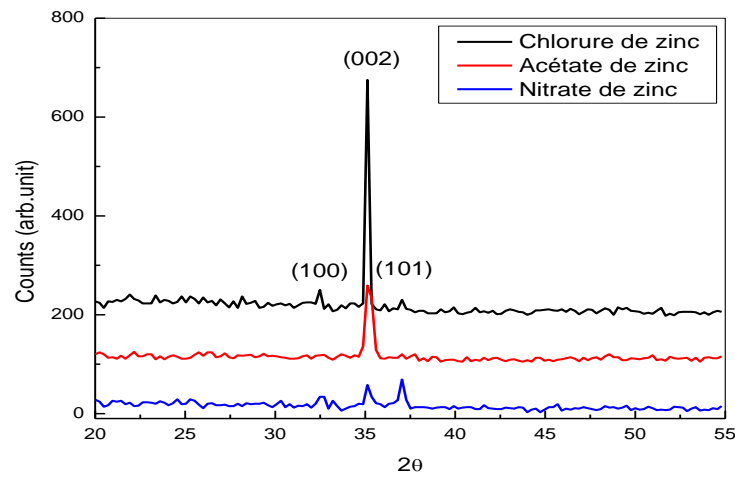


Figure IV.17. : Diffractogramme de XRD de couches minces de ZnO préparées avec différentes sources de sel de zinc.

Les tailles des cristallites des films de ZnO élaborés à partir de trois solutions différentes, l'acétate de zinc le nitrate de zinc et le chlorure de zinc sont rassemblés sur la figure VI.18. Elles sont calculées à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (002), en appliquant la formule de Scherrer [9]. Comme la présente, les tailles des cristallites des couches élaboré avec la source de chlorure de zinc sont légèrement plus grandes que les tailles des cristallites des films obtenues avec le nitrate et l'acétate de zinc. Comme indiqué par L.Bahadur et *al.* [10] l'enthalpie de dissociation d'acétate de zinc (0.1kcal/mol) est inférieure à celle du nitrate de zinc (10kcal/mol) et à celle de chlorure de zinc (30kcal/mol) en conséquence, le ZnO est plus disponible sur le substrat dans le cas de la solution d'acétate que dans la solution de nitrate ou de chlorure. Il a comme conséquence une augmentation du centre de nucléation, qui mène à une plus petite taille des cristallites.

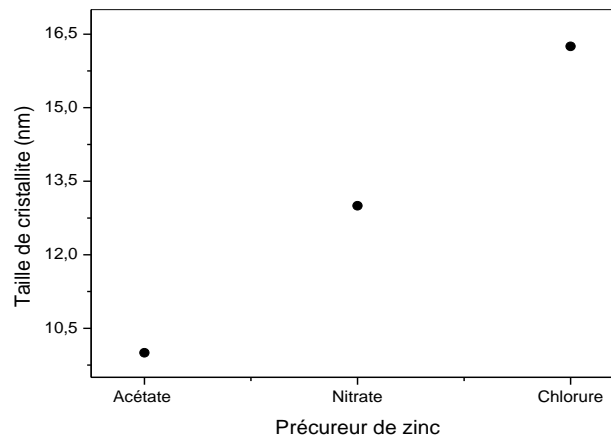


Figure IV.18 : Taille de cristallite des différentes couches minces ZnO préparées avec différentes sources du sel de zinc.

IV.C. 1.2 Propriétés morphologiques

Sur la figure IV.19 nous avons rapporté des images MEB des couches minces ZnO déposées avec différents sels en utilisant une concentration 0.1mol/l. Comme on peut le voir, le film préparé en utilisant l'acétate de zinc (figure IV.19.a) a un aspect continu et lisse. Au contraire, les films déposés avec le nitrate de zinc (figure IV.19.b) et le chlorure de zinc (figure IV.19.c), montrent des morphologies en surface relativement rugueuse. Cette variation de la morphologie extérieure de films peut être expliquée en termes de nombres We et Re , comme déduit ci-dessus de mesures; l'acétate de zinc a le plus grand nombres We et Re dusà sa basse viscosité et tension superficielle. Cependant, le chlorure de zinc qui est caractérisé par une plus grande viscosité et tension superficielle, ce qui engendre des films plus rugueux et par conséquent confirme les résultats de l'analyse XRD.

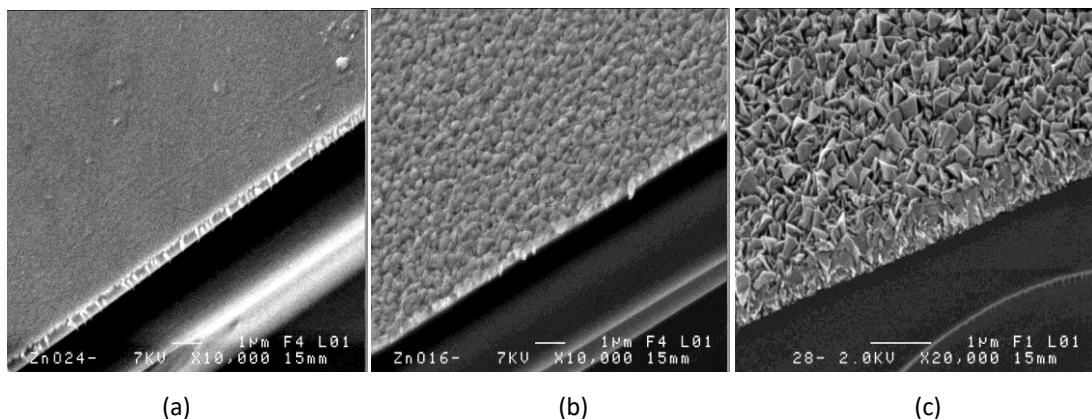


Figure IV.19. : Images MEB de couches minces ZnO préparées avec différents sels à faible concentration 0,10 mol / l : (a) acétate de zinc, (b) nitrate de zinc, (c) chlorure de zinc.

Dans le spray pyrolyse, l'étalement de gouttelettes sur le substrat est essentiel pour la formation de film. Après l'impact sur le substrat, la goutte se propage radialement et forme un disque plat. La petite propagation de gouttelette mène à une surface rugueuse et à une couche non uniforme tandis qu'une plus grande propagation mène à une surface de film uniforme et lisse. Cette propagation de gouttelette est influencée par le substrat chauffé, ce mouvement est accompagné par la décomposition de la solution conduisant à une formation d'une phase solide, c'est-à-dire lors de son mouvement, la gouttelette se décompose également. Ainsi, la concurrence entre la vitesse d'étalement et le taux de décomposition de la goutte par réaction pyrolytique peut contrôler la forme d'impact final sur le substrat et ensuite la morphologie des films. Elle est influencée aussi par la taille de gouttelette, la vitesse d'impact, la tension superficielle et la rugosité de surface. La force d'entraînement de la propagation de la gouttelette est son énergie cinétique, alors que la viscosité de solution et sa tension superficielle sont l'origine de la résistance qui freine la propagation de gouttelette.

Sur la figure IV.20, nous avons présenté des images MEB de l'impact des gouttelettes observées dans les films minces ZnO déposés à l'aide des sels d'acétate de zinc (Figure IV.20.a), de nitrate de zinc (Figure IV.20.b) et de chlorure de zinc (figure IV.20.c). Comme on peut le voir, l'impact des gouttelettes est plus large dans le cas de l'acétate de zinc; le diamètre final atteint 50 μm . Cependant, dans le cas de nitrate de zinc et de chlorure de zinc, le diamètre des gouttelettes est plus petit, il atteint respectivement 32 et 25 μm . Cet écart dans l'impact des gouttelettes provient des faibles valeurs de la viscosité et de la tension superficielle mesurées dans la solution d'acétate par rapport aux autres sels. Ce qui ramène à de grandes valeurs de Re et We , par conséquent, un impact plus important des gouttelettes.

Dans la littérature, certaines corrélations sont utilisées pour décrire la relation entre le diamètre d'impact des gouttelettes sur la surface solide et le diamètre initial des gouttelettes [11,12]. Ces corrélations, appelées facteur d'étalement, sont définie comme le rapport entre le diamètre d'impact des gouttelettes sur le substrat et le diamètre initial des gouttelettes. Ce facteur est en fonction des deux nombres adimensionnels de Reynolds Re et Weber We [12]:

$$\frac{d_{depo}}{d_{drop}} = a \cdot Re^{\alpha} \cdot We^{\beta} \quad (IV.4)$$

La constante a est comprise entre 0,1 et 1,26, β entre 0 et 0,25 et α entre 0 et 0,5 [12].

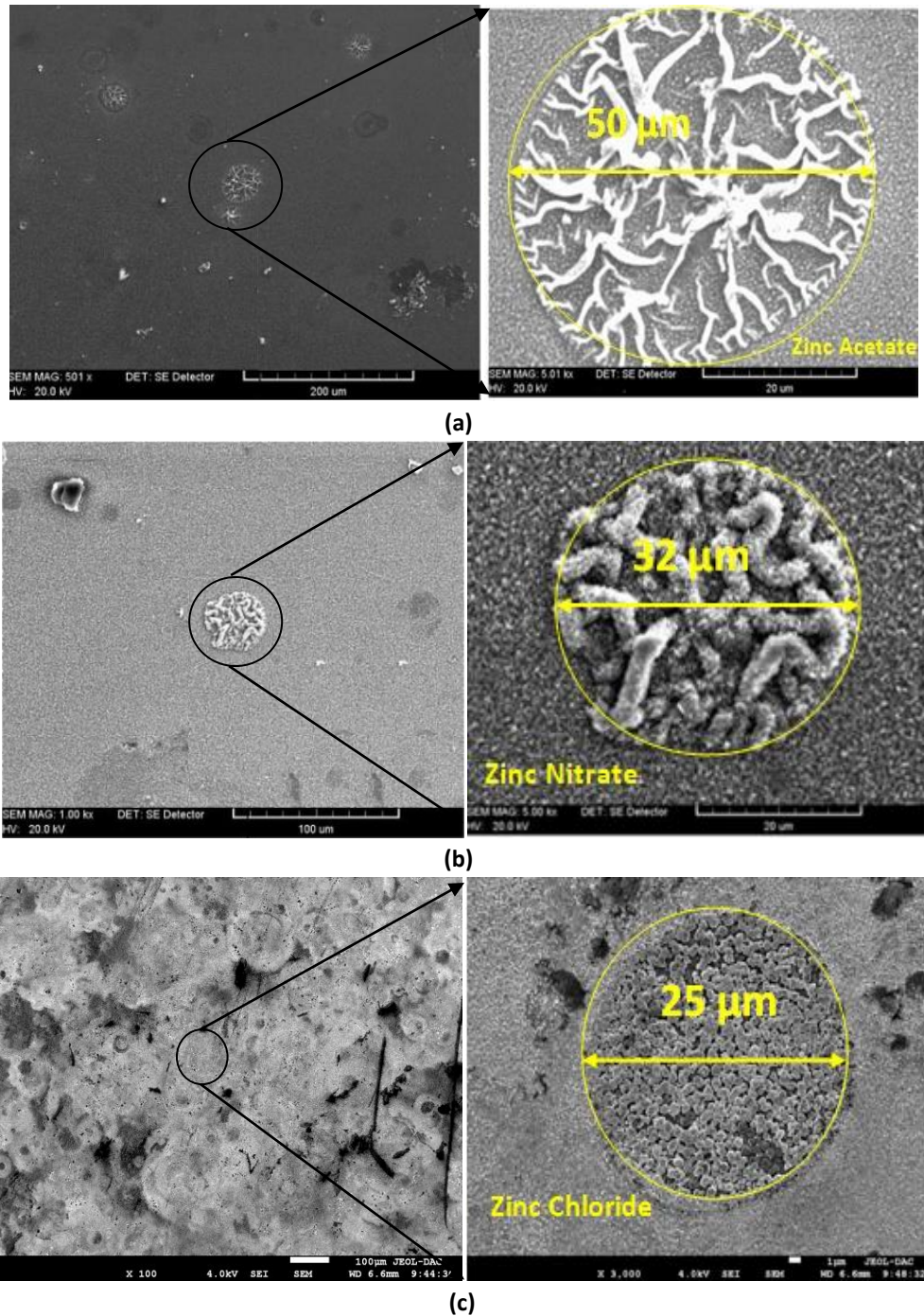


Figure IV.20 : Les images MEB de la surface des films montrent l'impact des gouttelettes observées dans les couches minces ZnO déposées par spray pyrolyse ultrasonique en utilisant des sels(a)d'acétate de zinc, (b) du nitrate de zinc et(c) du chlorure de zinc.

IV.C.1.3. Propriétés optiques

Sur la figure IV.21 nous avons rapporté les spectres de transmittance par l'UV-visible des films de ZnO déposés avec différents précurseurs. Le film déposé avec l'acétate de zinc a la plus haute transparence de 84% que les films déposés avec du nitrate de zinc ou de chlorure de zinc. Cette grande transmittance est due à la surface lisse du premier. Il est bien connu que la surface rugueuse cause la dispersion de la lumière ayant pour résultat la réduction de la transmittance. Ceci explique la basse transmittance mesurée pour les films déposés avec du chlorure de zinc et de nitrate de zinc malgré leur meilleure cristallinité par rapport aux films déposés avec l'acétate de zinc. Puisque les films obtenus à partir de ces précurseurs ont des surfaces rugueuses comme il est montré dans les images de MEB (les figures IV.19 et 20).

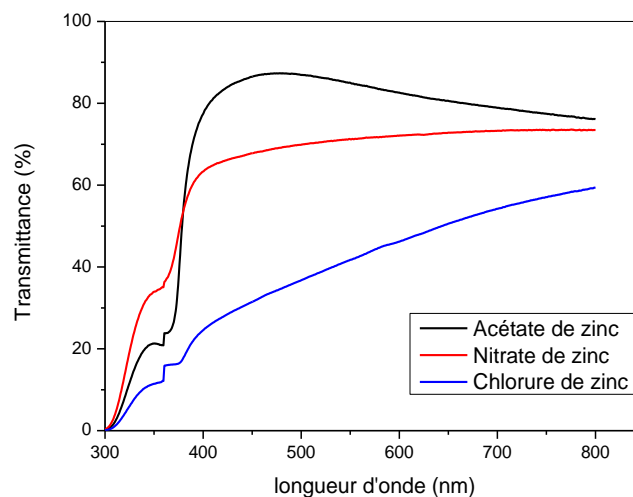


Figure IV.21 : Spectre de transmittance UV-visible de couches minces ZnO déposées à 300°C, 0.05mol/l en utilisant trois sels de zinc : Acétate, nitrate et chlorure.

IV.C.2. Effet de la concentration du sel dans la solution

Des couches minces de ZnO ont été préparées par procédé de spray pyrolyse d'une solution d'acétate de zinc avec différentes concentrations (0,05, 0.10, 0,15mol/l) en 25 ml de l'eau déionisée. La solution d'acétate zinc a été pulvérisée sur un substrat de verre préchauffé à 300°C pendant 10 minutes. La distance du bec au substrat était environ 5 centimètres. Les couches minces obtenues de ZnO sont transparentes et possèdent, une bonne adhérence au substrat.

IV.C. 2.1 Propriétés morphologiques

Sur la figure IV.22, des images MEB des couches minces ZnO déposées avec l'acétate de zinc de différentes concentration 0.05, 0.10 et 0.15 mol/l ont été rapportées. Comme on peut le voir sur la figure IV.22 (a), le film préparé en utilisant la concentration 0.05mol/l; a un aspect continu et lisse, à l'inverse des films déposés avec une concentration 0.10 (figure IV.22. b) et 0.15 mol/l (figure IV.22.c), elles montrent des morphologies d'une surface rugueuse. Cette variation de la morphologie extérieure de films peut être expliquée en termes des nombres We et Re , comme déduit ci-dessus de mesures (Figure IV.4); l'acétate de zinc avec 0.05 mol/l a les plus grandes valeurs des nombres de We et de Re dus à sa basse viscosité et tension superficielle. Cependant, au plus élevé concentration qui est caractérisé par une plus grande viscosité et tension superficielle rapporte à des films plus rugueux.

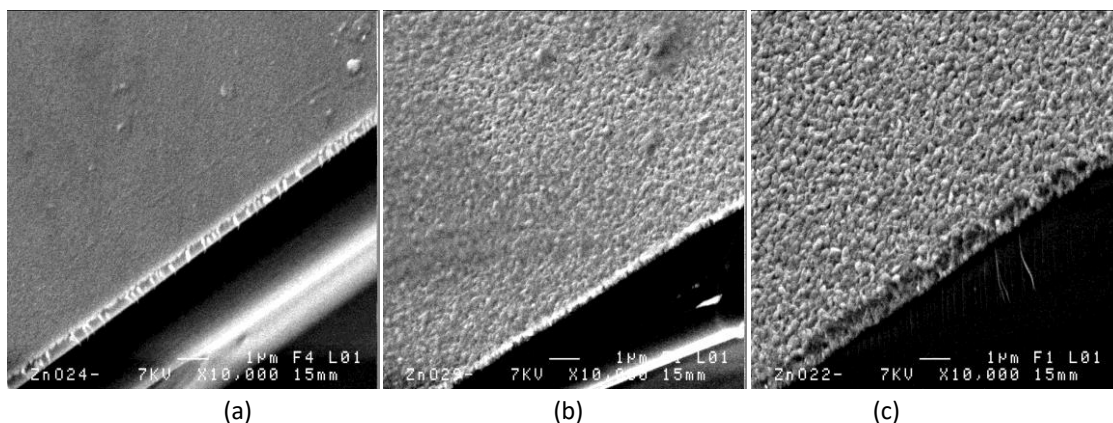


Figure IV.22 : Images MEB de couches minces ZnO préparées avec une solution d'acétate de zinc à différentes concentrations: (a) 0,05 mol /l, (b) 0,10 mol /l, (c) 0,15 mol /l.

IV.C. 2.2 Propriétés optiques

Les courbes de transmission optique des couches minces ZnO, déposées à partir de l'acétate de zinc pour trois différentes concentrations 0.05, 0.10 et 0.15 mol/l enregistrées en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de 300 nm à 800 nm sont représentées sur la figure IV.23.

Toutes les couches sont principalement transparentes dans le domaine visible. Cependant, la transmission diminue de 83% à 70% lorsque la concentration de l'acétate dans la solution passe de 0,05 à 0.15mol/l. La réduction de la transmittance à une concentration molaire supérieure peut être attribuée à l'accroissement de la diffusion des

photons par augmentation de la rugosité de la morphologie de surface du film ZnO comme indiqué dans la figure IV.22.

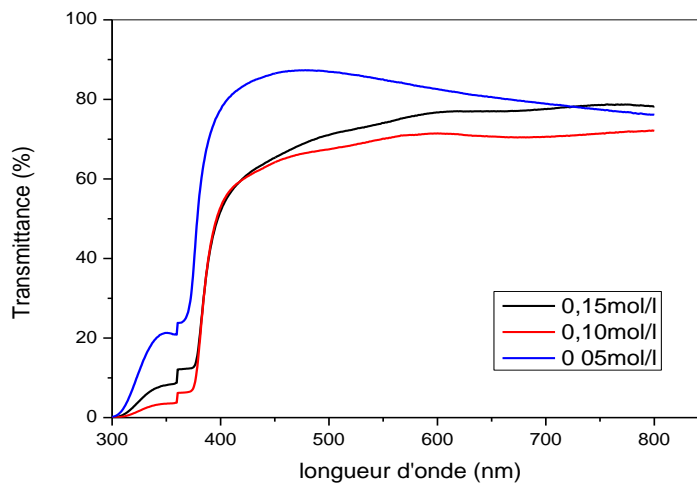


Figure IV.23 : Spectre de transmittance UV-visible de couches minces ZnO déposées à partir de l'acétate de zinc à 300°C, en utilisant trois différentes concentrations du sel : 0.05, 0.10 et 0.15mol/l.

VI.C.3. Effet de la température de substrat

Des couches minces de ZnO ont été préparées par procédé de spray pyrolyse d'une solution d'acétate de zinc avec différentes température de substrat (250, 300, 350°C). La solution d'acétate zinc a été pulvérisée sur un substrat en verre préchauffé à 300°C pendant 10 minutes. La distance du bec au substrat était fixée à environ 5 centimètres.

IV.C.3.1. Propriétés structurales

Dans la figure IV.24, nous avons présenté les spectres de DRX des couches minces ZnO déposées à des températures allant de 250 à 350 °C. Comme on peut le voir, les diffractogramme sont composés de plusieurs pics identifiés tels que (100), (002) et (101) avec des intensités variables. Cela suggère que les couches minces de ZnO obtenues sont des films polycristallins, ayant une structure de type wurtzite hexagonale [JCPDS File NO° 36-1451]. Le pic relatif à l'orientation (002) est le plus intense à faible température puis diminue progressivement pour devenir du même ordre des pics des autres orientations. Le plan (002) qui est parallèle à l'axe c , donc normal à la surface libre de l'échantillon, est le plan qui exige la plus faible énergie de formation [13]. C'est pourquoi il est intense à faible température, avec l'apport d'énergie augmentant la température du substrat, la

croissance commence par se faire aussi suivant les autres plans (100), (101) [14,15]. Des résultats similaires ont été rapportés par Aida et al. [16] et Mosbah et al. [17].

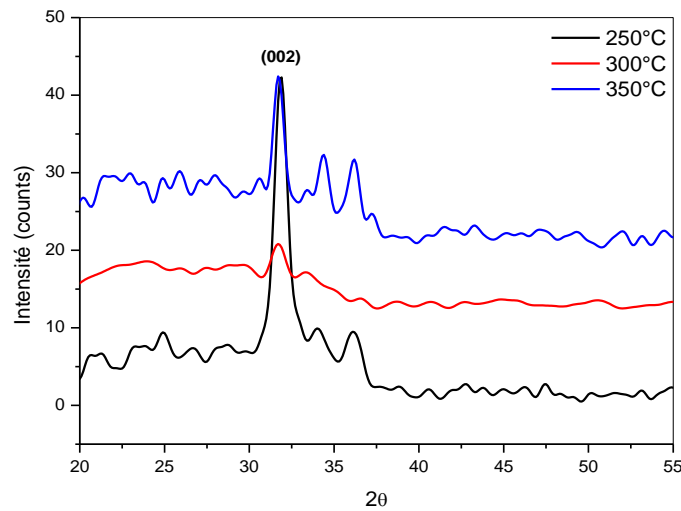


Figure IV.24 : Spectres DRX des couches minces de ZnO (source d'acétate de zinc) déposées à différentes températures (250, 300 et 350°C).

IV.C.3.2 Propriétés optiques

Les spectres de transmittance des films de ZnO sont présentés sur la figure IV.25. Tous les films sont transparents avec une transmittance moyenne entre 70 et 83 % dans le domaine visible. Dans cette gamme de longueur d'onde on observe que, dans le cas des films élaborés avec une température du substrat relativement élevée de 350°C, a une transmittance plus faible que celui de 300°C. Ceci suggère que les températures optimales pour obtenir des films ZnO transparents et uniformes se situent au voisinage de 300°C.

IV.C. 3.3 Propriétés morphologiques

Les images MEB des films ZnO déposés à différentes températures sont présentées sur la figure IV.26. D'après cette figure, on constate que tous les films présentent une surface homogène. Dans le film de ZnO déposé à 250 °C, la surface est compacte et dense (figure IV.26(a)). Alors que dans les films déposés à des températures 300°C et 350 °C, la morphologie de surface est plus lisse (figure IV.22(b) et (c)), avec une taille des cristallites de l'ordre de 10-12.5 nm. Ceci peut être dû à la croissance bidimensionnelle de ces films selon les axes (002) et (101) comme il a été déduit de l'étude structurale.

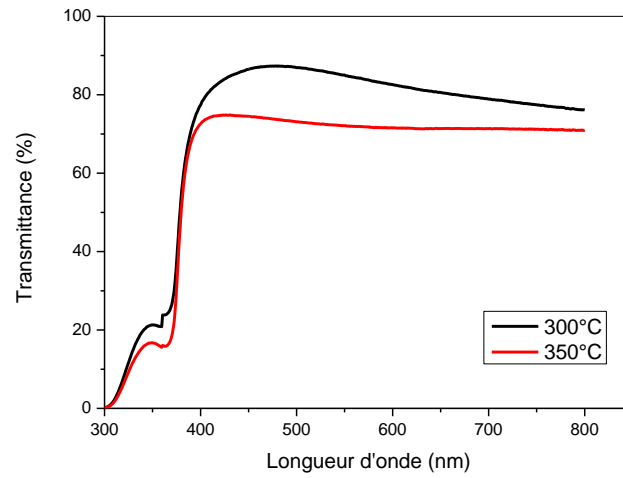


Figure IV.25 : Spectre de transmittance UV-visible de couches minces ZnO déposées à partir l'acétate de zinc à 0.05mol/l, en différentes températures de substrat

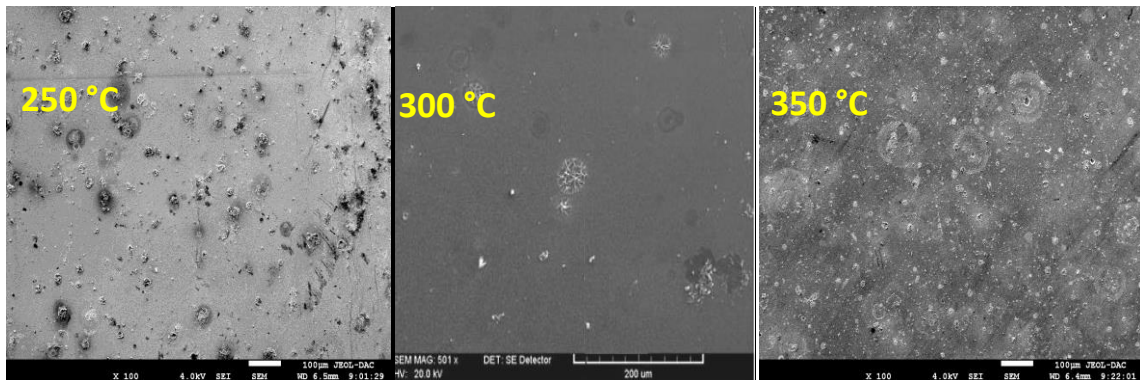


Figure IV.26 : Images MEB de couches minces ZnO préparées avec une solution d'acétate de zinc à différentes températures : (a) 250°C, (b) 300°C et (c) 350°C.

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour objectif l'étude de la technique de spray pyrolyse ultrasonique (USP) dans le domaine de déposition des couches d'oxydes de zinc (ZnO). Il couvre les principales étapes de la technique à partir de la solution précurseur, en passant par l'étape intermédiaire de transport et d'évaporation des gouttelettes jusqu'à la croissance et la formation des couches minces sur le substrat. Dans ce contexte, nous avons préparé trois différentes solutions précurseur de zinc (Acétate, Nitrate, Chlorure) et avons étudié expérimentalement les influences de la concentration du sel chimique et de la température sur les propriétés thermophysiques de chacun d'eux. Dans la deuxième étape de transport, nous avons effectué, d'une part, des mesures de la température et de la vitesse de l'air chaud dans l'espace bec substrat, et d'autre part, modélisé le transport et l'évaporation d'une gouttelette de spray lors de son déplacement dans cet espace. La combinaison des résultats des deux étapes précédentes forme un maillon solide pour la compréhension des phénomènes physicochimiques entrant dans la synthèse de couches minces ZnO par spray pyrolyse. Les informations obtenues nous renseignent sur les meilleures conditions de fonctionnement du système et nous permettent de l'optimiser. Finalement, dans la dernière étape nous avons corrélé les paramètres de dépôt avec ceux des propriétés optiques, structurales et morphologiques des couches minces de ZnO élaborées.

➤ Dans la première partie, l'objectif a été porté sur l'influence de la température (20-60°C) et de la concentration du sel source (0.02-0.20mol/l) sur les propriétés thermophysiques, à savoir la masse volumique, la viscosité et la tension de surface de chaque solution de zinc ayant servis à l'élaboration des couches minces ZnO.

Les résultats des mesures des propriétés thermophysiques (masse volumique, tension de surface, viscosité dynamique) ont montrés des augmentations linéaires avec la concentration en sel. Par ailleurs, un comportement inverse de ces propriétés est observé avec l'augmentation de la température de la solution.

Parmi ces trois sources, nous avons trouvé que l'acétate de zinc possède les plus faibles valeurs de la tension superficielle (0.85 mPa.s) et de la viscosité (73.08 mN/m), tandis que le chlorure de zinc a les plus grandes valeurs. Les nombres de Reynolds Re , de Weber We et de l'enthalpie de formation de surface ont été estimés à partir l'exploitation de ces résultats. Les deux nombres diminuent avec l'augmentation de la concentration. L'acétate de zinc est caractérisé par des valeurs importantes de $Re(22 \cdot 10^4)$ et $We(68)$ avec une faible enthalpie de formation ($46 \cdot 10^{-2}(\text{J}/\text{m}^2)$) par rapport aux autres sources de sels. Ces résultats ont été utilisés pour interpréter la qualité morphologique des couches ZnO obtenues par spray pyrolyse.

➤ La seconde partie de cette thèse a porté sur la construction d'un modèle physique qui étudie le transport et l'évaporation d'une gouttelette dans l'espace bec_substrat. La résolution numérique du système nous a permis d'étudier le comportement d'une gouttelette spray typique pendant son vol. Les caractéristiques de la goutte considérées sont les variations spatio-temporelles du taux d'évaporation, de la taille, de la température, de la vitesse, de la fraction massique et des propriétés thermophysiques comme la viscosité et la tension superficielle. L'effet de la concentration du sel et la nature du précurseur, ainsi que l'effet de la température de dépôt sur l'évaporation de la gouttelette jusqu'à la formation d'une coquille. Le programme de calcul élaboré a été validé par des données de la littérature.

Les résultats les plus importants de l'étude sont récapitulés comme suit :

- L'évaporation de la gouttelette des différents sels a des tendances semblables pour différents temps et distances. L'évaporation de la gouttelette de nitrate de zinc est la plus importante; juste avant le point critique le chlorure de zinc a une viscosité et une tension superficielle plus élevées.
- La diminution de la concentration en sel retarde la formation de la coquille en raison d'un plus long temps d'évaporation de la gouttelette.
- Le milieu le plus chaud (haute température de substrat) accélère le taux d'évaporation de la gouttelette et réduit au minimum la distance de formation de la poudre. La viscosité et la tension superficielle sont très sensibles à la

température moyenne; elles diminuent pendant l'évaporation quand la température du milieu est augmentée.

➤ Nous avons élaboré trois séries de couches minces ZnO avec différentes conditions de dépôt pour étudier les effets de : (a) la nature du précurseur de zinc (acétate, nitrate et chlorure), (b) la concentration du sel dans la solution aqueuse de zinc (0.05, 0.10 et 0.15 mol/l), (c) la température du substrat (250,300 et 350°C) sur les propriétés structurales, morphologies et optiques des films. Des corrélations entre ces propriétés et celles de la phase liquide (précurseur et gouttelette avant l'impact) ont été déduites.

De l'étude de l'effet de la nature du précurseur de zinc, nous avons noté que :

- En utilisant la diffraction de rayons X (XRD), les couches minces de ZnO se cristallisent en hexagonale wurtzite avec des pics de diffraction situés aux angles (2θ) : 34.45, 36.28, 31.80 qui sont assignés aux plans (002), (100) et (101) respectivement.
- La couche préparée avec du chlorure de zinc a montré un pic plus pointu et intense, selon l'orientation préférentielle (002) traduisant une meilleure cristallinité (grandes valeurs de la tension superficielle et de la viscosité) que celles de l'acétate et du nitrate de zinc (faibles valeurs de tension superficielle et de la viscosité de la solution).
- La taille des cristallites des couches élaborées avec le chlorure de zinc est légèrement plus grande (16.5nm) que celles des couches déposées avec le nitrate (13nm) et l'acétate (10nm) de zinc.
- Les images MEB des couches minces ZnO déposées avec différents sels montrent un aspect continu et lisse pour l'acétate de zinc (grandes valeurs de We et Re) et le contraire pour couches déposées avec du nitrate de zinc et de chlorure de zinc où l'on a observé des morphologies de surface plutôt rugueuses (viscosité et tension superficielle plus importantes).
- Les images MEB de l'impact des gouttelettes sur le substrat montrent que un diamètre d'impact plus large dans le cas de l'acétate de zinc, de 50 μm (grandes valeurs de Re et We). Cependant, dans le cas du nitrate et du chlorure de zinc, le diamètre des gouttelettes est plus faible, de 32 et 25 μm respectivement.

- La transmittance optique, mesurée par UV-visible, des couches déposées avec l'acétate de zinc est plus grande ~ 84% que celles des autres films obtenus à partir de nitrure et de chlorure de zinc ~ 70%. Ce résultat a été expliqué par les aspects des surfaces, lisse pour l'acétate et rugueux pour les autres.

L'étude de l'effet de la concentration de l'acétate de zinc dans la solution (0.05, 0.10 et 0.15 mol/l) sur les films a révélé que:

- Des images MEB des couches montrent que, la couche préparée avec 0.05mol/l a un aspect continu et lisse, tandis que les couches réalisées avec de fortes concentrations 0.10 et 0.15 mol/l ont des morphologies rugueuses en surfaces. L'aspect de la surface peut être contrôlé par la viscosité et la tension de surface de la goutte qui déterminent We et Re .
- Toutes les couches sont principalement transparentes dans le domaine visible. Cependant, la transmission diminue de 83% à 70% lorsque la concentration est augmentée. Cette réduction de la transmittance peut être attribuée à l'accroissement de la diffusion des photons par l'augmentation de la rugosité de la morphologie.

De l'étude de l'effet de la température de substrat, des couches minces ZnO déposées avec l'acétate de zinc pour différentes températures de dépôt (250, 300 et 350°C), nous avons noté que :

- Le pic relatif à l'orientation (002) est plus intense à faible température.

Toutes les couches minces de ZnO sont transparentes avec une transmittance moyenne entre 70 et 83 %. La température optimale de dépôt (de substrat) qui permet d'avoir des films ZnO transparents et uniformes se situe à 300°C.

- Les images MEB des couches ZnO montrent que, les couches de ZnO déposées à 250 °C présentent une surface homogène, la surface est compacte et dense. Alors que dans les films déposés à des températures 300°C et 350 °C, la morphologie de surface est plus lisse.



Annexes

ANNEXE I : PARAMETRES DE SIMULATION

**ANNEXE II : MESURES DE LA CHALEUR SPECIFIQUE DES SELS DE
ZINC**

Tableau AI.1 : Propriétés des différents paramètres utilisés dans la simulation d'évaporation d'une gouttelette de solution aqueuse de zinc.

Propriétés	Valeurs et/ou corrélations		
Propriétés du liquide (Eau)			
Masse molaire de l'eau (g/mol)	$M_{H_2O} = 18 \cdot 10^{-3}$		
coefficient de diffusion Air –vapeur d'eau (m ² /s)	$D_v = (0.0000226/1.0132) ((T + 273)/273.15)^{1.81}$		
Masse volumique de l'eau (kg/m ³)	$\rho_l = 838.80297 + 1.34101 T - 0.00273 T^2$		
Chaleur spécifique de l'eau (J K ⁻¹ kg ⁻¹)	$c_{pl} = 5557.31158 - 8.54752 T + 0.01325 T^2$		
Chaleur spécifique de la vapeur d'eau (J K ⁻¹ kg ⁻¹)	$c_{pv} = -1769.13348 + 35.96118T - 0.12087 T^2$ $+ 1.39757 \cdot 10^{-4} T^3$		
Chaleur latent d'évaporation de l'eau (J/kg)	$L_v = (2453.7 + (2189 - 2453.7)/(125 - 20) * (T - 20))1000$		
Pression de saturation de l'eau (Pa)	$P_{sw} = \exp(-31.39 - (2045.35/(T - 75.29)) - 0.012 T$ $+9.16 \log(T) + 4.88 \cdot 10^{-18} T^6)$		
Propriétés des sels solubles			
	<i>Acétate de zinc</i>	<i>Nitrate de zinc</i>	<i>Chlorure de zinc</i>
Formules chimiques	C ₄ H ₆ O ₄ Zn. 2H ₂ O	Zn (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	ZnCl ₂
Masse molaire (g/mol) M_s	209.38	297.49	136.30
Masse volumique (kg/m ³) ρ_s	1740	2070	2907
Chaleur spécifique (J K ⁻¹ kg ⁻¹) c_{ps}	236.7	176.025	535.68
Propriétés du gaz environnant (Air)			
Température de l'air lié à la température du substrat en fonction de la distance	250°C	$T_g = 249.77 - 5005.24 y + 23532.14 y^2$	
	300°C	$T_g = 299.21 - 5239.28 y + 13928.55 y^2$	
bec_substrat(y) (°C)	350°C	$T_g = 346.25 - 4696.21 y - 7894.67 y^2$	
Vitesse (m/s)		$V_g = 0.25, 0.3, 0.35$	
Concentration d'humidité (Pa)		$P_{vg} = 10^{(17.443 - 2795/(TG+273) - 3.868 \log_{10}(TG+273))}$	
Chaleur spécifique (J/Kg.k)		$C_{pv} = 10^{-3} (-44 \cdot 10^{-11} T^3 + 92454 \cdot 10^{-11} T^2$ $-0.00040771821 T + 1.05729181929)$	
Conductivité thermique (W/m.k)		$K_g = 10^{-3} (-125 \cdot 10^{-10} T^4 + 244918 \cdot 10^{-11} T^3$ $-153675321 \cdot 10^{-11} T^2 + 0.43343841945 T - 22.5016033466)$	
Masse volumique (g/m ³)		$\rho_g = -685 \cdot 10^{-11} T^3 + 1408584 \cdot 10^{-11} T^2$ $-0.01034857135 T + 3.19595945166$	
Viscosité (Pa.s)		$\mu_g = 10^{-7} (-19342657 \cdot 10^{-11} T^2$ $+0.58086013986 T + 27.7241258713)$	

Tableau AI.2 : Corrélations empiriques de propriétés thermophysiques optimisées à partir de nos mesures.

Solutions	Concentration (mol/l)	Viscosité (mPa.s)	Tension de surface (mN/m)
Acétate de zinc	0.05	$\mu = 1.53314 - 0.02671 T + 1.72642 \cdot 10^{-4} T^2$	$\gamma = 60.88375 - 0.39286 T + 0.00254 T^2$
	0.10	$\mu = 1.55096 - 0.02484 T + 1.4778310^{-4} T^2$	$\gamma = 70.60699 - 0.7139 T + 0.00589 T^2$
	0.15	$\mu = 1.5899 - 0.02452 T + 1.4828 \cdot 10^{-4} T^2$	$\gamma = 76.60901 - 0.56001 T + 0.00451 T^2$
Nitrate de zinc	0.10	$\mu = 1.49142 - 0.02296 T + 1.36944 \cdot 10^{-4} T^2$	$\gamma = 77.96898 - 0.29656 T - 0.00273 T^2$
Chlorure de Zinc	0.10	$\mu = 1.50249 - 0.02391 T + 1.6471 \cdot 10^{-4} T^2$	$\gamma = 88.22251 - 0.7939 T + 0.00595 T^2$

En raison du manque des données sur la conductivité thermique et/ou la chaleur spécifique de sels de zinc dans la littérature, il était nécessaire de faire ces mesures.

Les mesures nécessitent:

- Sels sous forme des pastilles circulaires (en utilisant une presse de 6 tonnes/cm² de pression) (Figure AII.1) de conductivité thermique inconnue λ_2 .
- Un disque de métal ayant une conductivité thermique connue (λ_1 Aluminium).
- Pied à coulisse pour mesurer les diamètres des pastilles.
- Un balance numérique pour mesurer les poids des pastilles et de disque d'aluminium.
- Thermocouples pour mesurer la température des surfaces.
- Un cylindre creux de liège d'un diamètre intérieur égal à celui des pastilles et une hauteur égale la somme de l'épaisseur de la pastille et de disque métallique (liège est un isolant utilisé pour éviter les pertes de la chaleur).

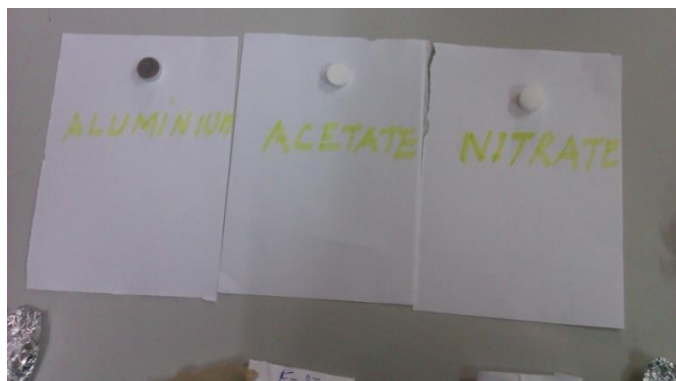


Figure AII.1 : pastilles des sels de zinc.

Figure AII.2 présente le schéma de la configuration expérimentale. La détermination de la conductivité thermique des pastilles de sels de zinc est basée sur les mesures de la température sur la surface du disque d'aluminium qui est chauffé par une source de chaleur variante et à l'interface entre la pastille et le disque d'aluminium. La surface inférieure de la pastille est maintenue à une température froide fixe de 8°C. Les mesures de température sont récapitulées dans les deux tableaux ci dessous (Tableau AII.1 et AII.2).

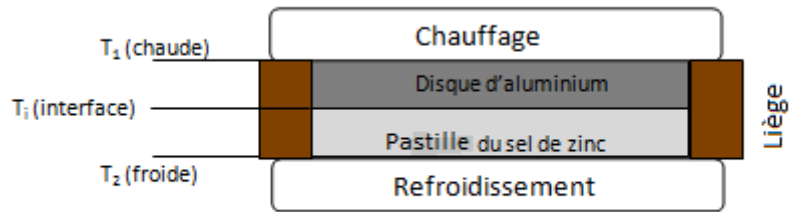


Figure AII.2 : Le schéma de la configuration expérimentale

A l'état d'équilibre de conduction et en négligeant les pertes de chaleur, le même flux de la chaleur est porté par le disque d'aluminium et la pastille, on peut alors déduire la conductivité de la pastille à partir de la loi de Fourier :

$$\lambda_2 = \lambda_1 \frac{e_1 T_1 - T_i}{e_2 T_i - T_2} \quad (AII.1)$$

\$\lambda_1\$ et \$\lambda_2\$ Sont les conductivités thermiques de disque d'aluminium et de pastille respectivement.

\$e_1\$ et \$e_2\$ Sont respectivement les épaisseurs de disque d'aluminium et de pastille.

Et par conséquence la chaleur spécifique de pastille est donnée par la relation suivante:

$$m_1 cp_1 (T_1 - T_i) = m_2 cp_2 (T_i - T_2) \quad (AII.2)$$

$$cp_2 = \frac{m_1 cp_1 (T_1 - T_i)}{m_2 (T_i - T_2)} \quad (AII.3)$$

Les résultats sont donnés dans le tableau AII.4.

Tableau AII.3 : Mesures expérimental de la conductivité thermique et la chaleur spécifique des sels de zinc sous forme des pastilles

	Al(aluminum)	Acetate de zinc			Nitrate de zinc	
Masse(g)	1.891	1.288			2	
Diamètre (mm)	13	13			13	
Epaisseur (mm)	5	6			7	
Conductivité thermique (w/m°C)	240 (20°C)	300°C	350°C	400°C	350°C	400°C
Chaleurs spécifiques (J K ⁻¹ kg ⁻¹)	900 (25°C)	53.33	74.32	49.85	74.67	64.34
		244.70	340.99	228.70	189.1	162.95

Tableau AII.1: Mesures de températures pour le cas de pastille d'acétate de zinc.

Source de chaleur	$T_{\text{froide}}(T_2)$	$T_{\text{interface}}(^{\circ}\text{C}) (T_i)$	$T_{\text{chaude}} (^{\circ}\text{C}) T(T_1)$	Temps t (min)
200°C	8°C	26	28	1
		26	29	2
		26	31	3
		26	30	4
300°C	8°C	33	37	1
		34	38	2
		34	39	3
		35	40	4
		35	40	5
350°C	8°C	35	40	6
		34	40	1
		34	42	2
		35	43	3
		35	44	4
		36	44	5
		37	45	6
400°C	8°C	37	46	7
		37	46	8
		41	50	1
		42	52	2
		44	54	3
		46	56	4
		47	57	5
		54	58	6
55	61	7		
59	65	8		
61	67	9		

Tableau AII.2 : Mesures de températures pour le cas de pastille de nitrate de zinc

Source de chaleur	$T_{\text{froide}}(T_2)$	$T_{\text{interface}}(^{\circ}\text{C}) (T_i)$	$T_{\text{chaude}} (^{\circ}\text{C}) T(T_1)$	Temps t (min)		
350°C	8°C	28	33	1		
		30	36	2		
		32	38	3		
		32	39	4		
		33	40	1		
		34	40	2		
		34	40	3		
		34	41	4		
		35	41	5		
		35	41	6		
		400°C	8°C	38	46	1
				39	48	2
38	49			3		
39	50			4		
41	52			1		
42	53			2		
44	54			3		
45	54			4		
46	55			5		
47	56			6		
52	60	7				
52	61	8				

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION GENERALE

- [1] J. Nomoto, T. Hirano, T. Miyata and T. Minami, "prepared of Al-doped ZnO transparent electrodes suitable for thin film solar cell applications by various types of magnetron sputtering depositions", *Thin Solid Films*, 520 (2011) 1400-1406.
- [2] L.V. Trandafilović, D.K. Božanić, S. Dimitrijević-Branković, A.S. Luyt and V. Djoković, "fabrication and antibacterial properties of ZnO alginate nanocomposites", *Carbohydrate Polymers*, 88 (2012) 263-269.
- [3] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, and C. L. Lin, "fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors", *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 3654.
- [4] Shifu, C., Zhao, W., Zhang, S., Liu, "preparation, characterization and photocatalytic activity of N-containing ZnO powder", *Chemical and Engineering*, 148 (2009) 263-269.
- [5] Wang D, Zhao D, Wang F, Yao B, Shen D., "Nitrogen- doped ZnO obtained by nitrogen plasma treatment", *Physica Status Solid A* , 212(2015)846.
- [6] L. Znaidi, "Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review", *Material Sciences Engineering B* 174 (2010)18-30.
- [7] O. Marin, M.Tirado, N. Budini, E. Mosquera, C. Figueroa and D. Comedi, "Photoluminescence from c-axis oriented ZnO films synthesized by sol-gel with diethanolamine as chelating agent", *Material Science in Semiconductor Processus*, 56(2016) 59-65.
- [8] F. Tsin, D. Hariskos, D. Lincot, J.Rousset, "Photo-assisted electrodeposition of a ZnO front contact on a p/n junction", *Electrochimica Acta*, 220 (2016)176-183.
- [9] N.Thanh Son, J.S.Noh, S. Park, "Role of ZnO thin film in the vertically aligned growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition", *Applied Surface Science*, 379 (2016) 440-445.
- [10] M. Azizar Rahman, M.R. Phillips, C.Ton-That, "Efficient multi-coloured Li-doped ZnO thin films fabricated by spray pyrolysis", *Alloys and compounds*, 691 (2017)339.

CHAPITRE I

- [1] K. Badeker, "Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds", *Annals of Physics*, 22 (1907) 749-766.
- [2] www.scopus.com.

- [3] H. Morkoç and Ü. Özgür, "Zinc Oxide: Fundamentals", Materials and Device Technology, Wiley-VCH, Weinheim (2009).
- [4] International Center of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File NO° 36-1451.
- [5] M.Grunze, W.Hirshwald and D.Hofmann, "Zinc oxide: Surface structure, stability, and mechanisms of surface reactions", Grystal Growth, 52 (1981) 241-249.
- [6] S. Brochen, "Propriétés électriques du ZnO nanocristallin", Thèse de Doct., Univ. de Grenoble, France (2012).
- [7] Robert C Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", 56th Edition, CRS Press (1975).
- [8] A. K. Radzimska and T. Jesionowski, "Zinc Oxide—From Synthesis to Application", Materials, 7 (2014) 2833-2881.
- [9] A. Janotti, and C. G. Van de Walle, "Native point defects in ZnO", Physical Review B, 76 165202, (2007) 1-22.
- [10] A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y. W. Ok, and T.Y. Seong, "Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs (001) substrates with ZnS buffer layers", Applied Physics Letter, 76 (2000) 550-552.
- [11] C. H. Bates, W. B. White, and R. Roy, "New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide", Science 137 (1962) 993-993.
- [12] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin, and A. C. Hess, "LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO", Physical Review B, 62 (2000) 1660-1665.
- [13] X. Liu, X. Wu, H. Cao, and R. P. H. Chang, "Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition", Applied Physics, 95 (2004) 3141- 3147.
- [14] J. Zhong, A. H. Kitati, P. Mascher, and W. Puff, "The Influence of Processing Conditions on Point Defects and Luminescence Centers in ZnO", Electrochemical Society, 140 (1993) 3644-3649.
- [15] D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djuricic, Z. T. Liu, M. H. Xie, S. L. Shi, S. J. Xu, and W. K. Chan, "Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods", Applied Physics Letter, 85 (2004) 1601-1603.
- [16] J. P. Eberhart, "Analyse Structurale et Chimique des Matériaux", édition DUNOD paris (1997).
- [17] P. Debye and P. Scherrer, "Debye-Scherrer equation", Physik, Z 18 (1917) 291–301.
- [18] Chahmat nadia, "Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles", Thèse de Doct., Univ. Annaba, Algérie, (2014)
- [19] A. Beer, "Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten", Annalen der Physik und Chemie, 86 (1852) 78–88.
- [20] D. M. MATTOX, "Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing", Second Ed., Elsevier, (2010).

- [21] K.-M.-K. Srivatsa, D. Chhikara and M.-S. Kumar, "Synthesis of aligned ZnO nanorod array on silicon and sapphire substrates by thermal evaporation", *Materials Science and Technology*, 27(8) (2011) 701-706.
- [22] D.-R. Sahu, J.-L. Huang, "development of ZnO based transparent conductive coating", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93 (2009) 1923–1927.
- [23] L. Vines, J. Wong-Leung, C. Jagadish, E.-V. Monakhov, B.-G. Svensson, "Ion implantation induced defects in ZnO", *Physica B*, 407 (2012) 1481–1484.
- [24] H. Kumarakuru, D. Cherns, G. M. Fuge, "The growth of Al-doped ZnO nanorods on c-axis sapphire by pulsed laser deposition", *Surface & Coatings Technology*, 205 (2011) 5083–5087.
- [25] S.-P. Wang, C.-X. Shan, B. Yao, B.-H. Li, J.-Y. Zhang, D.-X. Zhao, D.-Z. Shen, X.-W. Fan, "Electrical and optical properties of ZnO films grown by molecular beam epitaxy", *Applied Surface Science*, 255 (2009) 4913–4915.
- [26] W. Yang, S.-M. Rosnagel, J. Joo, "The effect of impurity and temperature for transparent conducting oxide properties of Al:ZnO deposited by dc magnetron sputtering", *Vacuum*, 86 (2012) 1452-1457.
- [27] L. Gao, Y. Zhang, J.-M. Zhang, K.-W. Xu, "Boron doped ZnO thin films fabricated by RF magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, 257 (2011) 2498–2502.
- [28] G. Golan, A. Axelévitch, "novel method of low vacuum plasma triode sputtering", *Microelectronics Journal*, 33 (2002) 651-657.
- [29] V. Sittinger, O. Lenck, M. Vergöhl, B. Szyszka, G. Bräuer, "Applications of HIPIMS metal oxides", *Thin Solid Films*, 548 (2013) 18–26.
- [30] A. El Hajj, B. Lucas, M. Chakaroun, R. Antony, B. Ratier, M. Aldissi, "Optimization of ZnO/Al/ZnO multilayer electrodes obtained by ion beam sputtering for optoelectronic devices", *Thin Solid Films*, 520 (2012) 4666–4668.
- [31] K.-H. Bäther, U. Herrmann, A. Schröer, "Ion beam assisted deposition of magnetron sputtering metal nitrides", *Surface Coating Technology*, 74–75 (1995) 793–801.
- [32] J. V. Deelen, A. Illiberi, B. Kniknie, H. Steijvers, A. Lankhorst, P. Simons, "APCVD of ZnO:Al, insight and control by modeling", *Surface & Coatings Technology*, 230 (2013) 239–244.
- [33] H. Zhu, H. Jia, D. Liu, Y. Feng, L. Zhang, B. Lai, T. He, Y. Ma, Y. Wang, J. Yin, Y. Huang, Y. Mai, "study of thermal stability of ZnO:B films grown by LPCVD technique", *Applied Surface Science*, 258 (2012) 6018– 6023.
- [34] J. Mathews, R. Roucka, J. Xie, S.-Q. Yu, J. Menéndez and J. Kouvetakis, "Extended performance GeSn/Si(100) p-i-n photodetectors for full spectral range telecommunication applications", *Applied Physics Letters*, 95 (2009) 133506, 1-3.
- [35] J. Panigrahi, D. Behera, I. Mohanty, U. Subudhi, B. B. Nayak, B. S. Acharya, "Radio frequency plasma enhanced chemical vapor based ZnO thin film deposition on glass substrate: a novel approach towards antibacterial agent", *Applied Surface Science*, 258 (2011) 304–311.

- [36] P. Biswas, S. Kundu, P. Banerji, S. Bhunia, "super rapid response of humidity sensor based on MOCVD grown ZnO nanotips array", *Sensors and Actuators B*, 178 (2013) 331–338.
- [37] J. Weng, L.W. Xiong, J.H. Wang, S.Y. Dai, W.D. Man, F. Liu, "investigation of depositing large area uniform diamond films in multimode MPCVD", *Diamond & Related Materials*, 30 (2012) 15–19.
- [38] N.H. Alvi, W. ul Hassan, B. Farooq, O. Nur, M. Willander, "influence of different growth environments on the luminescence properties of ZnO nanorods grown by the vapor liquid solid (VLS) method", *Materials Letters*, 106 (2013) 158–163.
- [39] L. Avril, J. M. Decams, L. Imhoff, "pulse direct liquid injection ALD of TiO₂ films using Titanium Tetraisopropoxide precursor", *Physics Procedia*, 46 (2013) 33–39.
- [40] F. Ynineb, A. Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, "Influence of Sn content on properties of ZnO:SnO₂ thin films deposited by ultrasonics spray pyrolysis", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 2021–2027.
- [41] Y. Bouznit, Y. Beggah, F. Ynineb, "Sprayed lanthanum doped zinc oxide thin films", *Applied Surface Science*, 258 (2012) 2967–2971.
- [42] P. H. Vajargah, H. Abdizadeh, R. Ebrahimifarda, M.R. Golobostanfard, "Sol-gel derived ZnO thin films/ effect of amino additives", *Applied Surface Science*, 285 (2013) 732–743.
- [43] T. Singh, D.K. Pandya, R. Singh, "Effect of supporting electrolytes on the growth and optical properties of electrochemically deposited ZnO nanorods", *Optical Materials*, 35 (2013) 1493–1497.
- [44] V. Khranovskyy, R. Yakimova, F. Karlsson, A.S. Syed, P.-O. Holtz, Z.N. Urgessa, O.S. Oluwafemi, J.R. Botha, "Comparative PL study of individual ZnO nanorods, grown by APMOCVD and CBD techniques", *Physica B*, 407 (2012) 1538–1542.
- [45] F. Wang, X. Qin, Z. Guo, Y. Meng, L. Yang, Y. Ming, "Hydrothermal synthesis of dumbbell-shaped ZnO microstructures", *Ceramics International*, 39 (2013) 8969–8973.
- [46] H. A. Wahab, A. A. Salama, A.A. El-Saeid, O. Nur, M. Willander, I. K. Battisha, "Optical, structural and morphological studies of (ZnO) nano-rod thin films for biosensor applications using sol gel technique", *Results in Physics*, 3 (2013) 46–51.

CHAPITRE II

- [1] F. Ynineb, A. Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, S. Rahmane, "Influence of Sn content on properties of ZnO:SnO₂ thin films deposited by ultrasonics spray pyrolysis", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 2021–2027.
- [2] Gary L. Messing S-CZGVJ, "Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis", *Journal of the American Ceramic Society*, 76 (1993) 2707-26.

- [3] D. Royer, E. Dieulesaint, "Acoustique - Propagation dans un fluide", *Technique de l'ingénieur*, AF 3812.
- [4] C. Dumouchel, D. Sindayihebura, L. Bolle, "Application of the maximum entropy formalism on sprays produced by ultrasonic atomizers", *Particle & Particle Systems Characterization*, 20 (2003) 150-161.
- [5] R. Rajan, A.B. Pandit, "Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation", *Ultrasonics*, 39 (2001) 235-255.
- [6] R. J. Lang, "Ultrasonic atomization of liquids", *J. Acoustic Society American*, 34 (1962) 6-9.
- [7] M. Bastwros, G.-Y. Kim, "Ultrasonic spray deposition of SiC nanoparticles for laminate metal composite fabrication", *Powder Technology*, 288 (2016) 279–285
- [8] J.C. Viguié, J. Spitz, "Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures", *Electrochemical Society*, 122 (1975) 585–588.
- [9] W. Siefert, "Properties of thin In_2O_3 , and SnO_2 films prepared by corona spray pyrolysis, and a discussion of the spray pyrolysis process", *Thin Solid Films*, 120 (4) (1984) 275–282.
- [10] Mooney, JB, Radding, SB, "Spray Pyrolysis Processing", *Annual Review of Materials Sciences*, 12 (1982)81–101.
- [11] A. Nakaruk, C.C. Sorrell, "Conceptual model for spray pyrolysis mechanism: fabrication and annealing of titania thin films", *Coating Technology Research*, 7 (5) (2010) 665–676.
- [12] L. Filipovic et al., "Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis Techniques", *Microelectronic Engineering*, 117 (2014) 57–66.
- [13] Theodor Schneller· Rainer Waser Marija Kosec· David_Payne, "Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films", Springer-Verlag Wien (2013).
- [14] P. S. Patil, "Versatility of chemical spray pyrolysis technique", *Materials Chemistry and Physics*, 59 (1999) 185-198.
- [15] Arca, E., Fleischer, K. and Shvets, I. V., "Influence of the Precursors and Chemical Composition of the Solution on the Properties of ZnO Thin Films Grown by Spray Pyrolysis", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 25(2009) 113.
- [16] KK Verma , "structural, optical and ethanol gas-sensing properties of zinc oxide thin film prepared by spray pyrolysis technique using ultrasonic nebulizer", *indian journal of Pure & Applied Physics*, 51 (2013)765-768.
- [17] P. P. Sahay, S. Tewari, and R. K. Nath, "Optical and electrical studies on spray deposited ZnO thin films", *Crystal Research Technology*, 42 (2007) 723–729.
- [18] F. Paraguay D., W. Estrada L., D.R. Acosta N., E. Andrade, M. Miki-Yoshida, "Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, 350(1999)192–202.
- [19] A. Jaworek, "Electrospray droplet sources for thin film deposition", *Material Science*, 42 (2007) 266–297.

- [20] Dainius Perednis and Ludwig J. Gauckler, "Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis", *Journal of Electroceramics*, 14(2005)103–111.
- [21] M S Aida, L Baghriche, N Zebbar, and N Attaf, "Nanocrystalline ZnO thin film growth by ultrasonic spray from a non-aqueous solution", *Nanoengineering and Nanosystems*, 223(2009).
- [22] K. Vijayalakshmi and D. Gopalakrishna, "Influence of pyrolytic temperature on the properties of ZnO films optimized for H₂ sensing application", *Material Science: Mater Electron*, 25 (2014) 2253–2260.
- [23] A. Bedia et al., "Morphological and Optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell", *Energy Procedia*, 74 (2015) 529 – 538
- [24] A. Jacqueline Regina Mary, S. Arumugam, "Influence of Substrate Temperature on ZnO Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis Technique", *International journal of scientific research*, 5(2016).
- [25] A. Maldonado, R. Asomoza, J. Canetas-Ortega, E.P. Zironi, R. hernandez, R. Patino, O. Solorza-Feria, "Effect of the pH on the physical properties of ZnO : In thin films deposited by spray pyrolysis", *Solar Energy Mater & Solar Cells*, 57 (1999) 331.
- [26] S.A. Studenkin, N. Golego, M. Cocivera, "Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution", *Applied Physics*, 83 (1998) 2104.
- [27] C. Eberspacher, A.L. Fahrenburch, R. Bube, "Properties of ZnO films deposited onto InP by spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, 136 (1986) 1.
- [28] A. Hafdallah et al., "In doped ZnO thin films", *Alloys and Compounds*, 509 (2011) 7267–7270.
- [29] N. Chahmat et al., "microstructure and optical properties of Sn-doped ZnO thin films", *Alloys and Compounds*, 593 (2014) 148–153.
- [30] Y. Bouznit et al., "Sprayed lanthanum doped zinc oxide thin films", *Applied Surface Science*, 258 (2012) 2967– 2971.
- [31] J.-H. Lee and B.-O. Park, "Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: Effects of Al doping and an annealing treatment", *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 106 (2004) 242-245.
- [32] E. Bacaksiz, M. Parlak , M. Tomakin , A. Ozcelik a, M. Karakız , M. Altunbas, "The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films", *Alloys and Compounds*, 466 (2008)447–450.
- [33] Lehraki, MS Aida, S. Abed, N. Attaf, A. Attaf, M. Poulain, "ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties", *Current Applied Physics*, 12 (2012) 1283 – 1287.
- [34] S. Benramache et al., "The effects of solvent nature on spray-deposited ZnO thin film prepared from Zn (CH₃COO)₂, 2H₂O", *Optik*, 125 (2014) 663–666 .

- [35] Z.Yamlahi Alami, M. Salem, M. Gaidi, J.Elkhamkhami, "Effect of Zn concentration on structural and optical proprieties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis", *Advanced Energy: An International Journal (AEIJ)*, 2(2015).
- [36] Mazabalo Baneto, Alexandru Enesca, Yendoubé Lare, Koffi Jondo, Kossi Napo, Anca Duta, "Effect of precursor concentration on structural, morphological and opto-electric properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis", *Ceramics International*, 40 (2014)8397–8404.
- [37] Rajendra S. et al, "Effect of Concentration of Precursor on Intrinsic ZnO Thin Films by Spray Pyrolysis", *Asian Journal of Multidisciplinary Studies*, 2 (2014).
- [38] Andrea Gracia Cuevas and Alladin Caballes Jasmin, "Synthesis and Characterization of ZnO Films on Glass Substrate via Spray Pyrolysis Deposition Technique", *Technology Innovations and Research*, 2 (2013).
- [39] R. Ayouchi et al., "Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon", *Crystal Growth*, 247 (2003) 497–504.
- [40] S. Rahmane, "élaboration et caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron", thèse de doctorat, Univ. de biskra, (2008).
- [41] A. Derbali, "L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO)", thèse de magister, biskra (2011).
- [42] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *Applied Physics*, 98 (2005) 1- 103.

CHAPITRE III

- [1] David Brutin, "Droplet Wetting and Evaporation from Pure to Complex Fluids", Aix-Marseille University Marseille France, Elsevier, (2015).
- [2] Frohn, A. and Roth, N., "Dynamics of Droplets", Berlin, Heidelberg, Springer (2000).
- [3] Law, C. K., "Recent advances in droplet vaporisation and combustion", *Progress and Energy Combustion and Sciences*, 8(3) (1982)171-201.
- [4] Faeth, G. M., "Current Status of Droplet and Liquid Combustion", *progress in Energy Combustion and Sciences*, 3(1977) 191-224.
- [5] Ranz, W. E. and Marshall, W. R., "Evaporation from Drops–Part 1", *Chemical Engineering Progress*, 48(3) (1952)141-146.
- [6] Fuchs, N. A., "Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media", London, Pergamon Press (1959).
- [7] Niven, W. D., "The Scientific Papers of James Clerc Maxwell", Cambridge, Cambridge University Press, (1980).
- [8] Schiffter, H., "Single droplet drying of proteins and protein formulations via acoustic levitation", Division of Pharmaceutics. Friedrich-Alexander- University, Erlangen, Germany. Ph.D. Thesis, (2006).

- [9] Kastner, O., Brenn, G., Rensink, D. and Tropea, C., "The Acoustic Levitator - A Novel Device for Determining the Drying Kinetics of Single Droplets", *Chemical Engineering Technology* 24(4)(2001)335-339.
- [10] Walton, D. E., "the Morphology of Spray-Dried Particles", Birmingham, University of Aston. *Doct. of Philosophy*, (1994).
- [11] Temkin, S. and Metha, H. K., "Droplet drags in an accelerated flow", *Fluid Mechanics* 116 (1982) 279-313.
- [12] Abramzon, B. and Sirignano, W. A., "Droplet Vaporisation Model for Spray Combustion Calculations", *Heat Mass Transfer* 32(9) (1989) 1605-1618.
- [13] Schlichting, H. and Gersten, K., "Boundary-Layer Theory", Berlin, Heidelberg, New York, Springer, (2000).
- [14] Mezhericher et al., "Theoretical Models of Single Droplet Drying Kinetics: A Review", *Drying Technology*, 28(2010)278–293.
- [15] S. Nestic, J. Vodnik, "Kinetics of droplet evaporation", *Chemical Engineering Sciences*. 46 (1991) 527–537.
- [16] Masters, K., "Spray Drying in Practice", Denmark, Spray Dry Consult International ApS (2002).
- [17] T. Elperin et B. Krasovitov, "Evaporation of liquid droplets containing small solid particles", *Heat and Mass Transfer*, 38 (1995)2259-2267.
- [18] M. Kadja, G. Bergeles, "Modelling of slurry droplet drying", *Applied Thermal Engineering* 23 (2003) 829–844.
- [19] N. Abuaf and F. W. Staub, "Drying of liquid-solid slurry droplets", *Drying, Massachusetts Institute of Technology*, 1(1986) 277-284.
- [20] M. Mezhericher, A. Levy, I. Borde, "Theoretical drying model of single droplets containing insoluble or dissolved solids", *Drying Technology*, 25 (2007) 1035–1042.
- [21] Maa, Y. F., Nguyen, P. A., Sit, K. and Hsu, C. C., "Spray drying performance of a bench-top spray dryer for protein aerosol powder preparation", *Biotechnology and Bioengineering*, 60(3) (1998 b) 301-9.
- [22] Elversson, J., Millqvist-Fureby, A., Alderborn, G. and Elofsson, U., "Droplet and Particle Size Relationship and Shell Thickness of Inhalable Lactose Particles during Spray Drying", *Pharmaceutical Sciences*, 92(4) (2003)900-909.
- [23] Semião, V., Andrade, P., & Carvalho, M. D. G., "Spray characterization: numerical prediction of Sauter mean diameter and droplet size distribution", *Fuel*, 75(15) (1996) 1707-1714.
- [24] Lim, E. W. C., Heng Koh, S., Kuang Lim, L., Hoon Ore, S., Kiat Tay, B., Ma, Y., & Wang, C. H. , "Experimental and computational studies of liquid aerosol evaporation", *Journal of Aerosol Science*, 39(7) (2008)618-634.
- [25] Jiang, X., Ward, T. L., Swol, F. V., & Brinker, C. J., "Numerical Simulation of Ethanol–Water– NaCl Droplet Evaporation", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(12) (2010) 5631-5643.

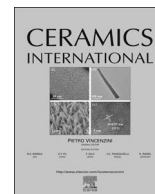
- [26] H.-F. YU and W.-H. LIAO, "Evaporation of solution droplets in spray pyrolysis", *Heat and Mass Transfer*, 41(1998) 993-1001,
- [27] Eslamian, M., Ahmed, M., & Ashgriz, N., "Modelling of nanoparticle formation during spray pyrolysis", *Nanotechnology*, 17(6) (2006) 1674.
- [28] Jayanthi, G. V., Zhang, S. C., & Messing, G. L., "Modeling of solid particle formation during solution aerosol thermolysis: the evaporation stage", *Aerosol Science and Technology*, 19(4) (1993) 478-490.
- [29] Viguie', JC, Spitz, J, "Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures", *Electrochemical Society*, 122 (1975)585-588.
- [30] Siefert, W, "Properties of Thin In₂O₃ and SnO₂ Films Prepared by Corona Spray Pyrolysis, and a Discussion of the Spray Pyrolysis Process", *Thin Solid Films*, 121(1984)275-282.
- [31] Choy, KL, Su, B, "Growth Behavior and Microstructure of CdS Thin Films Deposited by an Electrostatic Spray Assisted Vapor Deposition (ESAVD) Process", *Thin Solid Films*, (2001)3889-14.
- [32] Hou, X, Choy, KL, "Deposition Mechanism and Structural Characterization of TiO₂ Films Produced Using ESAVD Method", *Surface Coating Technology*, 180-181 (2004)15-19
- [33] Okuya, M, Nakade, K, Osa, D, Nakano, T, Kumara, GRA, Kaneko, S, "Fabrication of Dye-Sensitized Solar Cells by Spray Pyrolysis Deposition (SPD)Technique", *Photochemical Photobiology A*, 164 (2004) 167-172
- [34] Mooney, JB, Radding, SB, "Spray Pyrolysis Processing", *Annual Review of Materials Science*, 12 (1982) 81-101.
- [35] Perednis, D, Gauckler, LJ, "Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis", *Electroceramics*, 14 (2005) 103-111.
- [36] Khatami, S. M. N., Ilegbusi, O. J. and Trakhtenberg, L., "Modeling of aerosol spray characteristics for synthesis of sensor thin film from solution", *Applied Mathematical Modelling*, 37(9) (2013) 6389-6399.
- [37] S.M.N. Khatami et al., "Modelling evaporation and chemical reaction in a multi-component droplet from spray pyrolysis synthesis of mixed metal-oxide nanocomposite films", *J. Mathematical Modelling and Numerical Optimisation*, 6(2015).
- [38] L. Filipovic et al., "Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques", *Microelectronic Engineering* 117 (2014) 57-66.
- [39] D. Perednis, L.J. Gauckler, "Solid oxide fuel cells with electrolytes prepared via spray pyrolysis", *Solid State Ionics* 166 (2004) 229-239.
- [40] M. Khammar, "Etude d'un jet en spray d'une solution chimique sur un substrat chaud destiné à l'élaboration des couches mince", thèse de magistère, université de Constantine, (2010).
- [41] Fuchs NA In: Davies CN, "The mechanics of aerosols", Pergamon, Oxford, (revised and enlarged edn), (1964) 378-394.

- [42] Theodor Schneller, Rainer Waser, Marija Kosec, David_Payne, "Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films", Springer-Verlag Wien (2013).
- [43] Schiller L., Naumann Z., "A Drag Coefficient Correlation", Z. Ver. Deutsch. Ing., 77 (1935)318.
- [44] Clift, R., J. R. Grace, M. E. Weber, "Bubbles, Drops and Particles", Academic Press, New York, (1978).
- [45] El Walik MM., Priem R. J., Brikowski H. J., Myers P. S., Uyehara O. A., "Experimental and calculated temperature and mass histories for vaporizing fuel drops", National advisory Committee For Aeronautics, Technical note 3490, (1956).
- [46] Ranz, W. E. and Marshall, W. R., "Evaporation from Drops -Part 2", Chemical Engineering Progress, 48 (1952) 173-180.
- [47] D. H. Charlesworth and W. R. Marshall, JR., "Evaporation from drops containing dissolved solids", AIChE Journal, (1960) 9-23.

CHAPITRE IV

- [1] K. Ali, A.A. Shah, S. Bilal, A.A. Shah, S. Bilal, A. Haq, "Thermodynamic parameters of surface formation of some aqueous salt solutions", Physicochemical Engineering Aspects Colloids and Surface A, 330 (2008) 28.
- [2] R. J. Lang, "Ultrasonic atomization of liquids", Acoustic Society American 34(1962)6-9.
- [3] M. Abraham, M.C. Abraham, I. Ziogas, "Surface Tension of Liquids from Molten Nitrate Mixtures to Water", American Chemical Society, 113 (1991) 8583.
- [4] A.A.Shah, K. Ali and S.Bilal, "Surface tension, surface excess concentration, enthalpy and entropy of surface formation of aqueous salt solutions", Physicochemical Engineering Aspects Colloids and Surface A, 417 (2013) 183.
- [5] M. Kadja, G. Bergeles, "Modelling of slurry droplet drying", Applied Thermal Engineering, 23 (2003) 829–844.
- [6] E.A. Samuel, "Evaluation of Spray Absorption", FGD, (1983).
- [7] Siefert, W, "Properties of Thin In₂O₃ and SnO₂ Films Prepared by Corona Spray Pyrolysis, and a Discussion of the Spray Pyrolysis Process", Thin Solid Films, 121 (1984) 275–282.
- [8] N. Lehraki, S. Abed, M.S.Aida, N.Attaf, A. Attaf and C.Poulain, "ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution", Current Applied Physics 12 (2012) 1283.
- [9] R.Scheer, T.Walter, H. W. Schock, M. L. Fearheiley, and H. J. Lewerenz, "Electrical properties of coevaporated CuInS₂ thin films", Applied Physics Letter, 63(1993) 3294.
- [10] L. Bahadur et al, "Studies on semiconducting thin films prepared by the spray pyrolysis technique for photoelectrochemical solar cell applications: preparation and properties of ZnO", thin films, 4(1986)107-120.

- [11] M. Pasandideh-Fard, Y. M. Qiao, S. Chandra and J. Mostaghimi, "Capillary effects during droplet impact on a solid surface", *Physics of Fluids*, 8 (3) (1996) 650.
- [12] O.P. Solonnenk, V. V. Kudinov, A.V. Smirnov, A.N. Cherepanov, V. N. Popov, A. A. Mikhachenko, E.V. Karteaev, "Micro-Metallurgy of Splats: Theory, Computer Simulation and Experiment", *JSME International Journal, Series B: Fluids and Thermal Engineering*, 48(2006)366.
- [13] S. Y Shu, W. Water, and J. T. Liaw, "Influence of postdeposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering", *European Ceramic Society*, 23(2003)1593.
- [14] C Zhang, X Li, J Bian, W. Wu and X. Gao, "Structural and electrical properties of nitrogen and aluminum codoped p-type ZnO films", *Solid State Communs*, 132(2004)75.
- [15] D. J.Goyal, C. Aagshe , M. G. Takwale., V. G. Bhide, S. Mahamuni and S K. J.Kulkarni, "Dopant induced modifications in the physical properties of sprayed ZnO: In films", *Material Research*, 8 (1993)1052.
- [16] M S Aida, L Baghriche, N Zebbar, and N Attaf, "Nanocrystalline ZnO thin film growth by ultrasonic spray from a non-aqueous solution", *Nano-engineering and Nanosystems*, 223(2009) 25-33.
- [17] A. Mosbah, A. Moustaghfir, S. Abed, N. Bouhssira, M. S. Aida, E. Tomasella, M. Jacquet, "Comparison of the structural and optical properties of zinc oxide thin films deposited by d.c. and r.f. sputtering and spray pyrolysis", *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005) 293– 296.



Effect of thermo-physical properties of Zn precursors on ZnO thin films grown by ultrasonic spray



M. Khammar^{a,b}, S. Guitouni^a, N. Attaf^a, M.S. Aida^{a,*}, A. Attaf^c

^a Laboratoire couches minces et interfaces, Département de Physique, Faculté de Sciences exactes, Université de Frères Mentouri, Constantine1, Algérie

^b Unité de recherche UROP, Setif, Algérie

^c Laboratoire couches minces et application université Mohammed Khaider, Biskra, Algérie

ARTICLE INFO

Keywords:

Spray pyrolysis
Zinc aqueous solutions
Thermophysical properties
Thin films

ABSTRACT

In the present work we have investigated temperature and precursor solution concentration influences on the density, viscosity and surface tension of zinc aqueous solutions. Three zinc salt solution sources, namely acetate, nitrate and chloride, have been investigated. The study was carried out at different concentrations ranged from 0.02 to 0.20 mol/l and solution temperatures varied from 20 to 60 °C. The measurements results show, for the whole studied salt sources, a linear increase in density, surface tension and viscosity with salt concentration. While an inverse behavior of these properties is observed with increasing solution temperature. Zinc acetate has the lower surface tension and viscosity, while zinc chloride has the largest ones. Droplets Weber, Reynolds numbers and surface enthalpy formation have been estimated from solution properties measurements. Ultimately a correlation between the used salts, concentrations and the obtained ZnO thin films morphologies and structures is addressed. Solution viscosity and surface tension are key parameters controlling the films growth and morphology. At fixed substrate temperature, films with smooth surface can be produced by reducing the surface tension and the viscosity of the starting solution.

1. Introduction

During the last decades, zinc oxide (ZnO) thin films have emerged as one of the most promising oxide materials. This is motivated by its interesting optical, electrical properties, high chemical and mechanical stability. Beside this, its abundance and non toxicity promote ZnO thin films as low cost potential candidate for several applications such as solar cells [1–3], gas sensors [4,5] anti-bacterial activity [6,7], photo catalysis [8,9] piezoelectric devices [10,11] and UV detectors [12].

Various techniques have been used to produce ZnO thin films, among them the chemical methods which are achieved in a liquid medium based on solutions prepared from different precursors. The most important techniques using this process are: sol-gel [13,14], electrodeposition [15,16], chemical bath deposition (CBD) [17,18] and spray pyrolysis technique [19,20]. In these techniques, the thermo-physical properties of the used solutions, namely density (ρ), viscosity (μ), surface tension (σ) are key parameters that may control the properties of the obtained films. However, there is a serious lack of studies dealing with the effect of deposition parameters on the thermo-physical properties of the starting solution.

Mainly, zinc acetate [21,22], zinc nitrate [23,24] and zinc chloride

salts [25,26] are used as starting solution for ZnO thin films deposition by chemical methods. Many researches were carried out on the investigations of solution precursor nature and concentration effect on ZnO thin films properties. Bacaksiz et al. [27] have prepared ZnO thin films using various solution precursors such as zinc chloride, zinc acetate and zinc nitrate. They observed that the precursor nature affects the structural and optical properties of ZnO thin films. Similar study was carried out by Lehraki et al. [28]. They found that, films deposited with zinc acetate are characterized by a smooth surface, dense structure with high transparency, while films deposited with zinc chloride have a rough surface, better crystallinity and low optical transmittance. Alami et al. [29] have investigated the effect of zinc nitrate solution concentration on ZnO films morphology and optical properties. They reported that increasing precursor concentration leads to an enlargement of crystallite size and a reduction in films optical transmission in the visible range. The same observations have been reported by Gaikwad et al. [30] and Baneto et al. [23] in the cases of zinc acetate and zinc chloride solutions.

In the most published studies dealing with ZnO thin films deposition, researchers attempt to correlate post deposited films properties with the experimental conditions (i.e chemical source nature, deposi-

* Corresponding author.

E-mail address: aida_salah2@yahoo.fr (M.S. Aida).

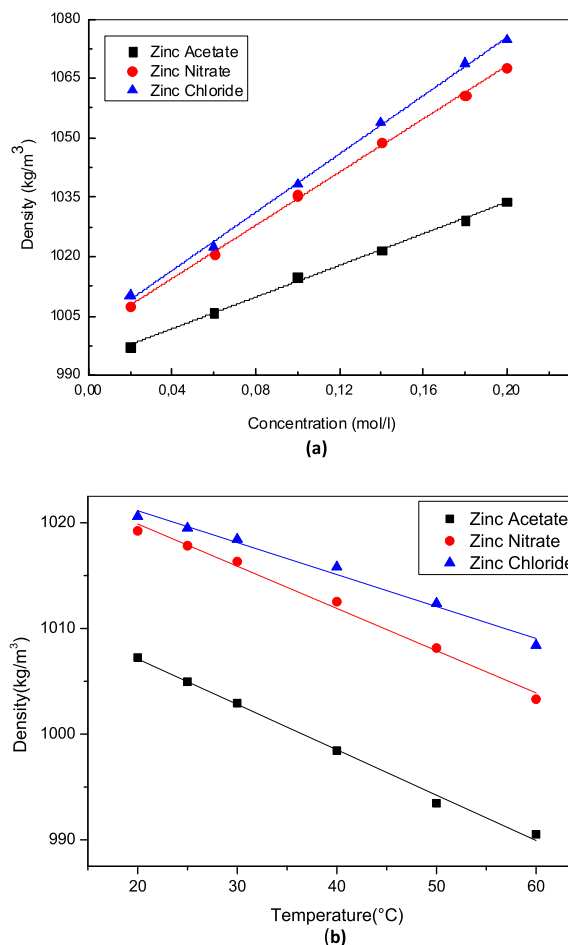


Fig. 1. (a) Density variation versus concentration for the three zinc aqueous solutions at fixed temperature (30 °C), (b) Density variation versus temperature for the three zinc aqueous solutions at fixed concentration (0.05 mol/l).

tion temperature, concentration, flow rate, substrate ...etc). While, actually the experimental parameters alter indirectly the films properties and growth through their direct influence on thermo-physical properties (i.e. density, viscosity, surface tension) of the starting solution. To the best of our knowledge, few attentions have been paid to the thermo-physical properties studies of the used aqueous solutions prepared from different zinc salts for ZnO thin films deposition by wet chemical routes [28].

In the present work we have investigated the influence of solution concentration, nature and temperature upon solution density, viscosity and surface tension, Weber number (*We*), Reynolds number (*Re*) and surface formation enthalpy (*H*) of the three commonly used zinc salts. These quantities control the shape and the dynamic of the droplet during their landing on the substrate. A correlation between solution thermo-physical properties and structural properties of the post deposited films is addressed.

2. Material and measurements

Zinc acetate dihydrate ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$), zinc nitride hexahydrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) and zinc chloride ($ZnCl_2$) were used in this study. To prepare aqueous solutions, each salt was dissolved in distilled water, six different concentrations 0.02, 0.06, 0.10, 0.14, 0.18 and 0.20 (mol/l) were used. The obtained solutions were transparent. The solutions thermo-physical properties measurements were carried out in temperature ranged from ambient 20 °C to 60 °C (just before solution evaporation).

The kinematic viscosity of aqueous zinc solutions was measured by

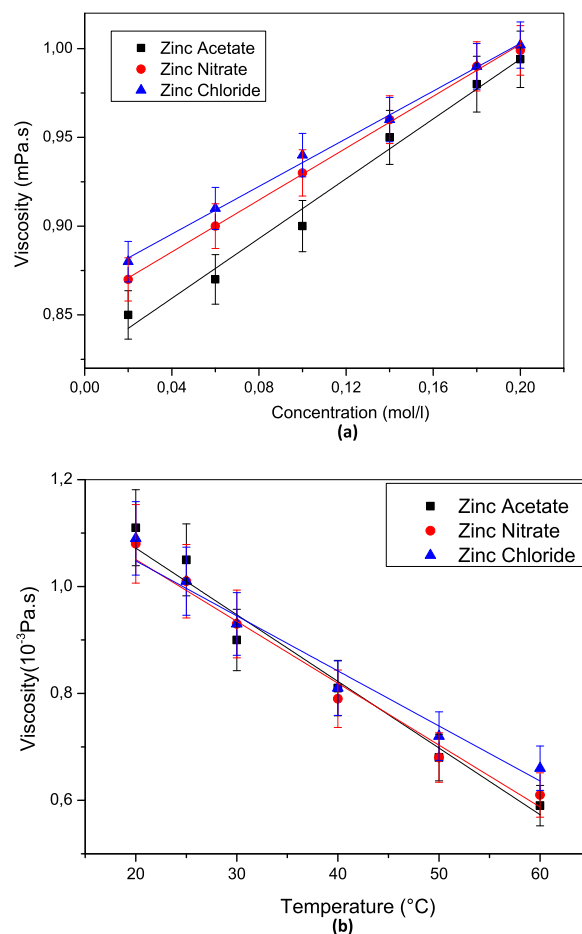


Fig. 2. (a) Viscosity-Concentration dependence for three zinc aqueous solutions at fixed temperature (40 °C), (b) Viscosity- temperature dependence for three zinc aqueous solutions at fixed concentration (0.10 mol/l).

Ubbelohde type viscometer. The viscometer was suspended inside a water bath heated with thermoregulation. 15 ml of testing solution is used, the temperature measurement was ranged from ambient to 60 °C. Before each measurement, the used vessel is cleaned with a solution composed of 15% H_2O_2 et 15% HCl followed by methanol rinsing to remove any impurities that may hinder the liquid motion during measurement. The time taken by the liquid free surface to pass, during its flowing, through two marked positions is used for kinetic viscosity measurement. The dynamic viscosities were calculated by multiplying the measured kinetic viscosities by the solution densities. Each reported viscosity value was the average of at least four readings. The surface tension of the aqueous zinc solutions was carried out using a Dunouy tensiometer. The viscosity measurement is based on the determination of the force necessary to take off a platinum ring, with a diameter of 3 cm, immersed in the solution. The ring was thoroughly cleaned and dried before each measurement. The solution was placed in thermostated bath with varied temperature from the ambient to 60 °C. Each reported data point was taken as an average of five readings.

ZnO thin films were deposited by ultrasonic spray pyrolysis, on glass substrate, using staling solutions prepared with the three studied salts with three concentrations 0.05, 0.10 and 0.15 M. The ultrasonic generator delivers 40 kHz frequency signal atomizing the solution to a steam composed with uniform fine droplets having a diameter of 40 μ m. The substrate temperature was fixed at 300 °C, the nozzle substrate distance was equal to 5 cm, the deposition time was 10 min. The obtained films thicknesses are almost equal to 200 nm.

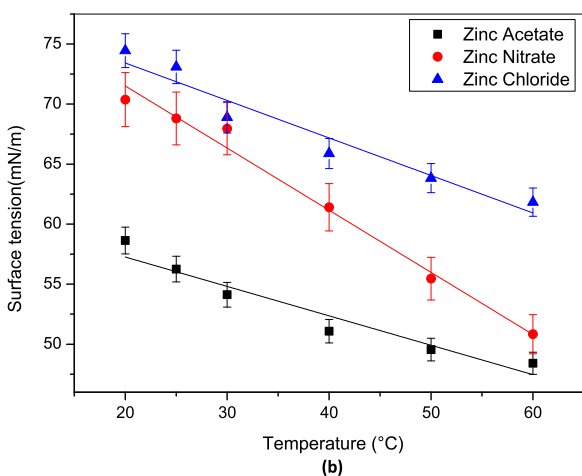
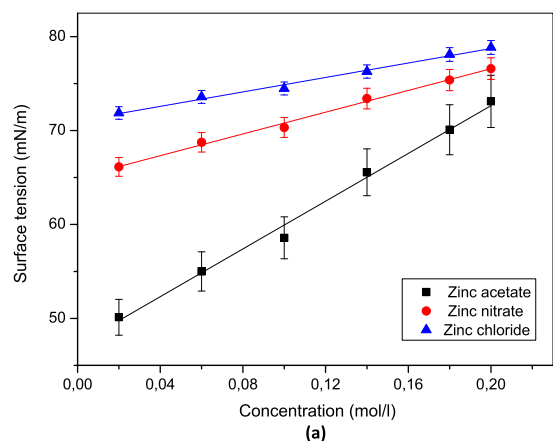


Fig. 3. (a) Surface tension variation versus concentration for the three zinc aqueous solutions at fixed temperature (20 °C), (b) Surface tension variation versus temperature for the three zinc aqueous solutions at fixed concentration (0.10 mol/l).

The films surface morphology was investigated using Philips scanning electron microscope (SEM) and films structure was investigated by X-Rays Diffraction (XRD) analysis by mean of Philips X'Pert diffractometer.

3. Results and discussion

In Fig. 1 we have reported the variation of solution density (ρ) with the concentration (Fig. 1.a) and temperature (Fig. 1.b) for the three studied salt sources. The density increases linearly with concentration. While, increasing the temperature reduces the solution density regardless the salt nature. At high concentration, zinc chloride solution has higher density values (1074.98 kg/m^3) than zinc nitrate (1068.19 kg/m^3) and zinc acetate (1033.89 kg/m^3).

The solution viscosity (μ) dependence on concentration and temperature are reported in Figs. 2.a and .b respectively. As can be seen, the viscosity adopted the similar behavior than the density i.e. it is enhanced with the concentration and reduced with the temperature increasing. The temperature has larger effect on the viscosity than the concentration. The viscosity value varies slightly with salt nature at low concentration. It is ranked in the following increasing order: zinc acetate, zinc nitrate and zinc chloride with the respective values: 0.85, 0.87 and 0.88 mPa s. While, at larger concentration the viscosity become almost equal for the whole used salts. The viscosity variation can be explained in terms of species mobility. With increasing temperature, the species mobility becomes larger causing the viscosity reduction. However, with increasing the solution concentration and thereafter, the solution density, species mobility and free mean path are reduced, this yields to the solution viscosity rise.

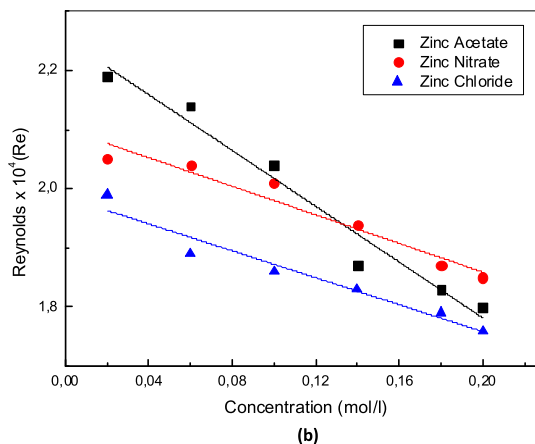
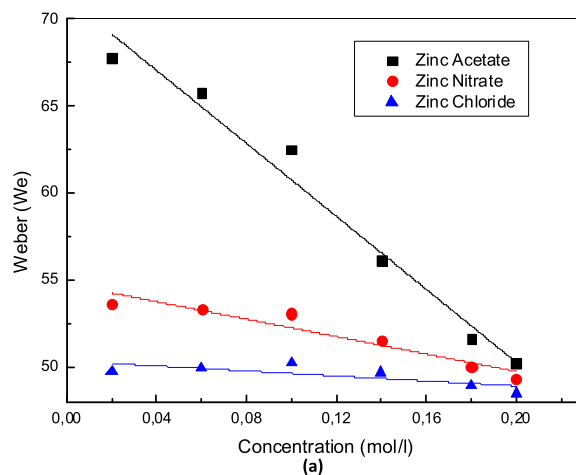


Fig. 4. Weber (a) and Reynolds (b) numbers variations as a function of concentration for three aqueous zinc solutions at fixed temperature 20 °C.

Fig. 3(a) and (b) represent respectively the variation of the measured surface tension (σ) as a function of concentration and temperature for different salt sources. As can be seen, the surface tension increases linearly with salt concentration, while, it is reduced with increasing solution temperature. This is consistent with Ali et al. results [31], they have investigated the surface tension variation of different alkaline based salt solutions and reported the same behavior of the surface tension with the solution temperature and concentration.

As well as in the case of viscosity, zinc chloride solution has a higher surface tension than zinc nitrate and zinc acetate. At ambient temperature and high concentration, the surface tension of different solutions are respectively of 73.08 mN/m for zinc acetate, 76.65 mN/m for zinc nitrate and 78.89 mN/m for zinc chloride salt solution.

The density, viscosity and surface tension measurements results were applied to calculate the Weber (We); Reynolds (Re) numbers, surface formation enthalpy and their variation with temperature, salt source and concentration.

The film formation by spray pyrolysis passes through three main steps: droplet formation by solution atomization, droplet landing and spreading on heated surface and ultimately surface reaction leading to solid formation. All these processes control the deposited films structural properties. The fundamental of each step should be well known to understand film growth process. The droplet spreading is crucial for film formation. Small droplet spreading leads to a rough surface and non uniform layer while a larger spreading leads to a uniform and smoother film surface. Droplet spreading is influenced by incoming droplet size, impact speed, liquid surface tension and host surface roughness. The driving force of the droplet spreading is its

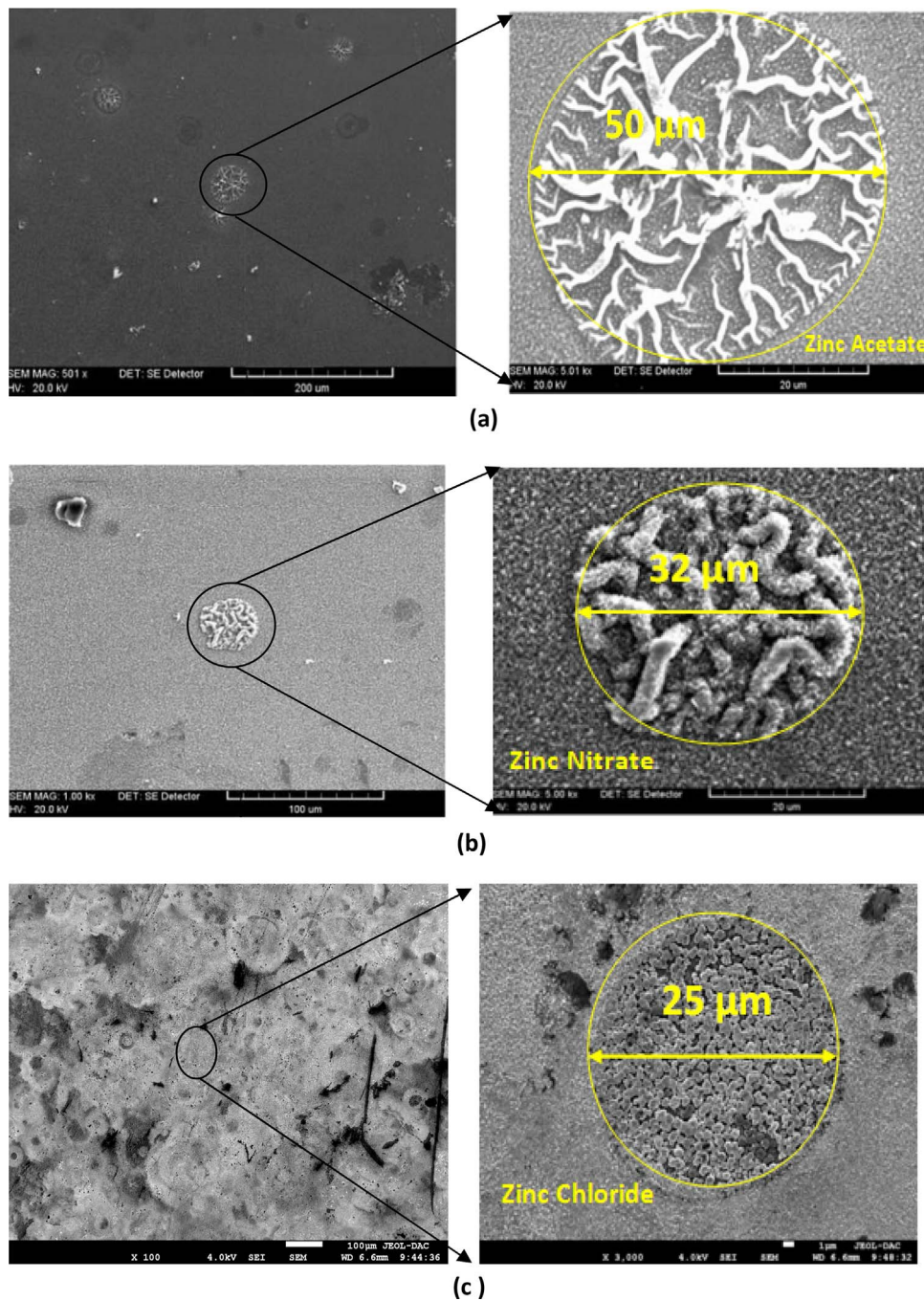


Fig. 5. SEM images of films surface showing the droplet impact observed in ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis using zinc acetate salt (a), zinc nitride (b) and zinc chloride (c).

kinetic energy, while the solution viscosity and surface tension are the origin of the resistance against the droplet spreading.

The dimensionless Weber number gives an insight on the relative ratio between the kinetic energy and surface tension. It is defined by the following relation:

$$We = \rho \cdot v^2 \cdot d_{drop} / \sigma \tag{1}$$

Where ρ is the solution density, v the droplet velocity, d_{drop} is the droplet solution diameter and σ is solution surface tension. The droplet velocity in ultrasonic spray pyrolysis is equal to 0.3 (m/s) [32].

For a large value of e , the kinetic energy can overcome the resistance due to the surface tension causing a larger droplet spreading. However, for low We values, the droplet keeps its spherical shape and

the impact radius is closer to the initial droplet radius.

On the other hand, the relative ratio between the kinetic energy and the viscosity resistance is given by Reynolds number Re expressed by:

$$Re = \rho \cdot v \cdot d_{drop} / \mu \tag{2}$$

where μ is the solution viscosity.

In Fig. 4 we have reported the variation of the We number (Fig. 4.a) and Re number (Fig. 4.b). As seen, both We and Re numbers decrease with concentration increasing. The acetate zinc is characterized by larger We and Re number values by comparison to the other source salts.

As well as for We , at high value of Re , the kinetic energy enables the droplet to overcome the viscous resistance and favorites its spreading. While low Re value hinders the droplet spreading. Thereafter, through

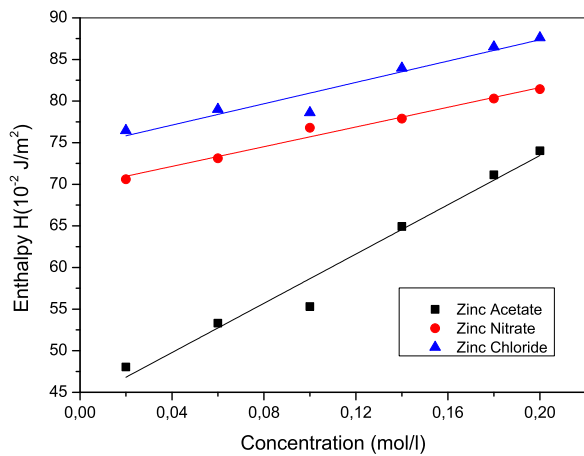


Fig. 6. Variation of enthalpy of surface formation as a function of slat concentration for three aqueous zinc solutions.

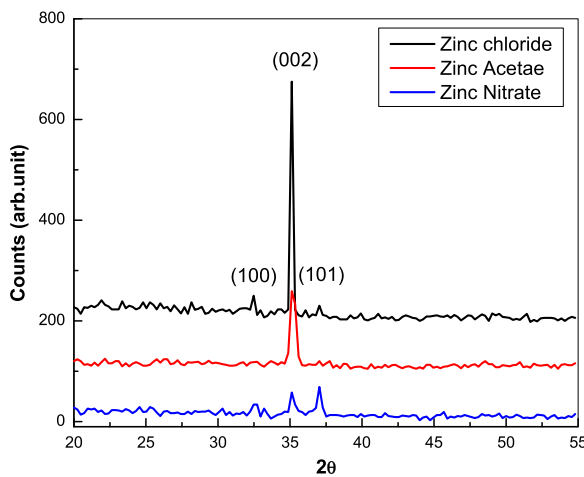


Fig. 7. XRD diffraction pattern of ZnO thin films prepared with different salt sources.

We and *Re* numbers one can control the droplet impact shape and consequently the morphology of the formed coating by spray pyrolysis.

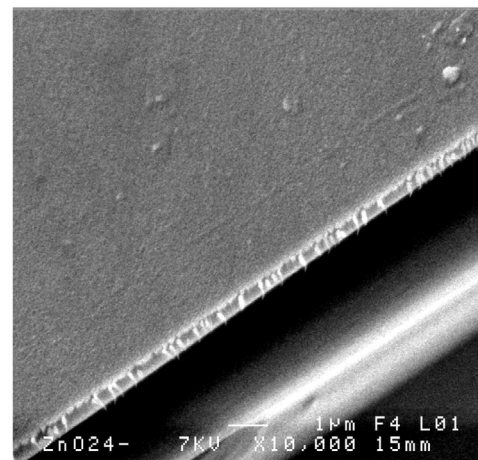
After landing on the substrate, the droplet spreads radially and forms a plat disc. Due to the heated substrate, this motion is accompanied by the solution decomposition leading to a solid phase formation, i.e., during its motion the droplet is also decomposing. Thereby, the competition between the spreading velocity and the pyrolysis decomposition rate may control the final impact form and thereafter films morphology.

In the literature, some correlations are used to describe the droplet impact diameter on solid surface [33,34] and the initial droplet diameter. This correlation, so-called the spreading factor, is defined as the ratio between the droplet impact diameter d_{depo} on substrate and the initial droplet diameter d_{drop} . This factor is as a function of the two dimensionless Reynolds (*Re*) and Weber (*We*) numbers [34]:

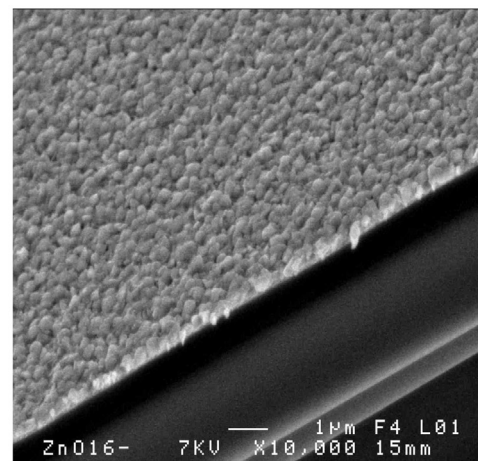
$$\frac{d_{depo}}{d_{drop}} = a \cdot Re^\alpha \cdot We^\beta \tag{3}$$

The constant *a* is ranged between 0.1 and 1.26, α between 0 and 0.25 and β between 0 and 0.5 [34].

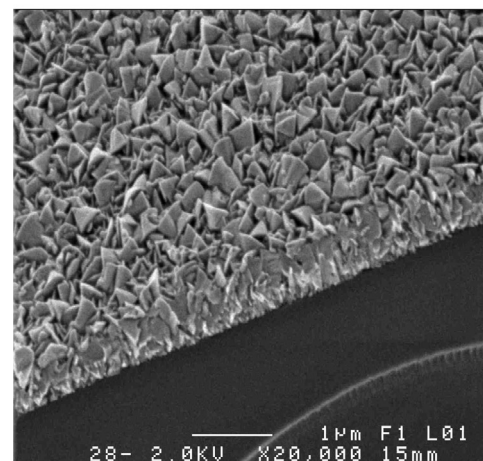
In Fig. 5 we have reported SEM images of droplet impact observed in ZnO thin films deposited using zinc acetate salt (Fig. 5.a), zinc nitrate (Fig. 5.b) and zinc chloride (Fig. 5.c). As can be seen, the droplet impact is wider in the case of zinc acetate; the final diameter reaches 50 μ m. However in the case of zinc nitrate and zinc chloride the droplet diameter is lower, it



(a)



(b)

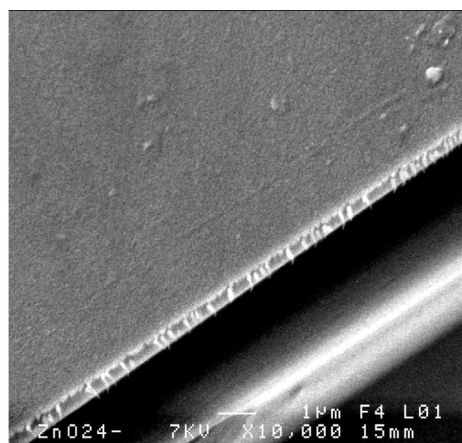


(c)

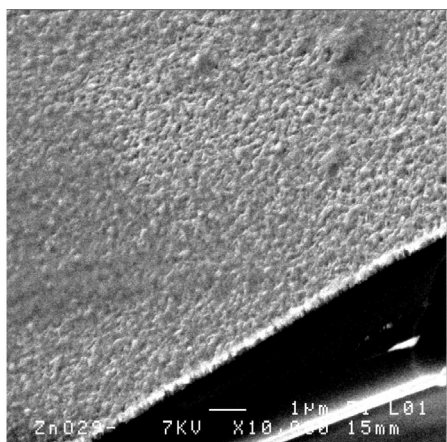
Fig. 8. SEM images of ZnO thin films prepared with different salts using a low concentration 0.01 mol/l: (a) zinc acetate, (b) zinc nitrate, (c) zinc chloride.

reaches 32 and 25 μ m respectively. This discrepancy in the droplet impact originates from the low values of viscosity and surface tension measured in acetate solution by comparison to the other salts. This yield to large values of *Re* and *We* and consequently a larger droplet impact.

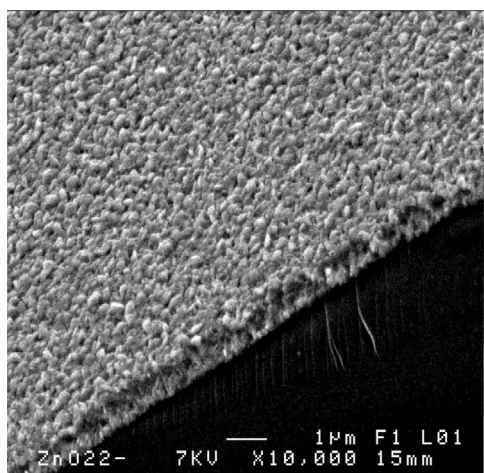
By linear fitting of the surface tension data measurements variation as a function of temperature, the enthalpy of surface formation is estimated by using the following equation [35,36]:



(a)



(b)



(c)

Fig. 9. SEM images of ZnO thin films prepared with zinc acetate solution at different concentrations: (a) 0.05 mol/l, (b) 0.10 mol/l, (c) 0.15 mol/l.

$$H_{\sigma} = \sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_{C,p} \quad (4)$$

Where σ the surface is tension and T is the temperature. The subscripts C and p indicate that the derivative is at constant C and pressure p.

In Fig. 6 we have reported the variation of surface enthalpy formation as a function of slat concentration and salt nature. The

former informs about the required energy for liquid surface formation. Low value of enthalpy formation means that the liquid can spread easily to form a large liquid surface and larger wettability. As can be seen, zinc acetate has a low enthalpy formation, by comparison to the other salts; this is consistent with the low viscosity and surface tension measured in this salt.

To have an insight of the influence of salt nature and concentration on the obtained films morphology we have deposited different ZnO thin using the three studied salts and concentrations. The films composition was analyzed using X rays diffraction (XRD), the recorded diffraction patterns of different sample are reported in Fig. 7. As seen films are composed of ZnO according the presence of diffraction peaks assigned to the (002), (100) and (101) planes of ZnO Wurtzite phase (JCPDS card 6–0416).

The film prepared with zinc chloride exhibits a sharper and intense peak with (002) preferential orientation by comparison to the other salt sources. This indicates that zinc chloride salt yields to ZnO thin films with a better crystallinity, larger crystallite size. This suggests also that the film growth is achieved along the c axis normal to the substrate. The same trend have been reported by Lehraki et al. [28]. As mentioned above, chloride zinc salt have the larger surface tension and viscosity, this hinders the droplet spreading on substrate surface. Consequently, this favors, after solution decomposition, the vertical growth (along the c axis) as deduced from XRD diffraction pattern. While, when using precursor characterized by a low surface tension and viscosity solution, such as zinc acetate or nitride, the droplet is flatten after impact on the substrate, then this reduces the growth along c axis and yields to a lower crystallite size.

In Fig. 8 we have reported SEM images of ZnO thin films prepared with different salts using a concentration 0.1 mol/l. As can be seen, the film prepared using zinc acetate (Fig. 7.a) shows a continuous and smooth aspect, in contrary to the films deposited with zinc nitrate (Fig. 8.b) and zinc chloride (Fig. 8.c), they exhibit a rough surface morphologies. This variation in films surface morphology can be explained in terms of We and Re numbers, as deduced from the above measurements zinc acetate has the larger Re and We number due to its low viscosity and surface tension. However, zinc chloride that is characterized by a larger viscosity and surface tension yields to rougher films. This is consistent with XRD analysis.

In Fig. 9 we have reported the variation of films surface morphology investigated by SEM image for films deposited using zinc acetate as source salt for three concentrations (0.05, 0.10 and 0.15 mol/l). As seen, the film morphology varies with the salt concentration. The surface morphology evolves from smooth surface at low concentration (Fig. 9.a) to a rougher one with increasing the concentration (Fig. 9.c). Moreover, films morphology variation can be explained in terms of Re and We number variation with the salt concentration. As deduced from Figs. 2 and 3, increasing the solution concentration is accompanied by both viscosity and surface tension increasing. This conducts to the droplet impact size reduction due to We and Re numbers lowering. Thereafter; this explains the obtained rough surface with increasing the solution concentration.

4. Conclusion

In this work we have measured the density, viscosity and surface tension of aqueous zinc solutions prepared with the commonly used three salts for ZnO thin film deposition by spray pyrolysis technique. The investigated zinc sources are zinc acetate, zinc nitrate and zinc chloride. The density, viscosity and surface tension variation with solution concentration, temperature and salt sources is studied. We found that these three quantities exhibit similar trends characterized by a linear increasing with concentration and decreasing with temperature. Zinc acetate has the lower surface tension and viscosity, while zinc chloride has the largest ones. Re , We numbers and surface enthalpy formation for different solutions salts and concentrations

are estimated from viscosity and surface tension measurements. Ultimately a correlation between the used salts, concentrations and the obtained ZnO thin films morphologies is addressed. Finally, we inferred that solution viscosity and surface tension are key parameters that control films morphology. Films with smooth surface can be produced by reducing the surface tension and viscosity of the starting solution. This can be achieved by using zinc acetate as source salt or reducing the solution concentration.

References

- [1] J. Nomoto, T. Hirano, T. Miyata, T. Minami, Preparation of Al-doped ZnO transparent electrodes suitable for thin-film solar cell applications by various types of magnetron sputtering depositions, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1400.
- [2] T. Tohsophon, J. Hüpkes, H. Siekmann, B. Rech, M. Schultheis, N. Sirikulrat, High rate direct current magnetron sputtered and texture-etched zinc oxide films for silicon thin film solar cells, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4628.
- [3] D.W. Kang, S.H. Kuk, K.S. Ji, S.W. Ahn, M.K. Han, Effect of Ga doping on transparent and conductive Al-doped ZnO films prepared using magnetron cosputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 031101.
- [4] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, C.L. Lin, Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3654.
- [5] Pranab Biswasa, Souvik Kundua, P. Banerjia, S. Bhunia, Super rapid response of humidity sensor based on MOCVD grown ZnO nanotips array, *Sens. Actuators B* 178 (2013) 331.
- [6] L.V. Trandafilovi, D.K. Božanić, S. Dimitrijević-Branković, A.S. Luyt, V. Djoković, Fabrication and antibacterial properties of ZnO–alginate nanocomposites, *Carbohydr. Polym.* 88 (2012) 263.
- [7] M. Sui, L. Zhang, L. Sheng, S. Huang, L. She, Synthesis of ZnO coated multi-walled carbon nanotubes and their antibacterial activities, *Sci. Total Environ.* 452 453 (2013) 148.
- [8] C. Shifu, W. Zhao, S. Zhang, W. Liu, Preparation, characterization and photocatalytic activity of N-containing ZnO powder, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 263.
- [9] S.O. Fatin, H.N. Lim, W.T. Tan, N.M. Huang, Comparison of photocatalytic activity and cyclic voltammetry of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles toward degradation of methylene blue, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 9074.
- [10] D. Wang, D. Zhao, F. Wang, B. Yao, D. Shen, Nitrogen-doped ZnO obtained by nitrogen plasma treatment, *Phys. Status Solidi A* 212 (2015) 846.
- [11] N.S. Kumar, K.V. Bangera, G. Shivakumar, Effect of annealing on the properties of zinc oxide nanofiber thin films grown by spray pyrolysis technique, *Appl. Nanosci.* 4 (2014) 209.
- [12] L. Znaidi, Sol–gel-deposited ZnO thin films: a review, *Mater. Sci. Eng. B* 174 (2010) 18.
- [13] R. Nasser, W. Ben Haj Othmen, H. Elhouichet, M. Férid, Preparation, characterization of Sb-doped ZnO nanocrystals and their excellent solar light driven photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.* 393 (2017) 486.
- [14] O. Marin, M. Tirado, N. Budini, E. Mosquera, C. Figueroa, D. Comedi, Photoluminescence from c-axis oriented ZnO films synthesized by sol-gel with diethanolamine as chelating agent, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 56 (2016) 59.
- [15] Y.K. Kim, S. Hwang, S. Kim, H. Park, S.K. Lim, ZnO nanostructure electrodeposited on flexible conductive fabric: a flexible photo-sensor, *Sens. Actuators B: Chem.* 240 (2017) 1106.
- [16] F. Tsin, D. Hariskos, D. Lincot, J. Rousset, Photo-assisted electrodeposition of a ZnO front contact on a p/n junction, *Electrochim. Acta* 220 (2016) 176.
- [17] E. Pourshaban, H. Abdizadeh, M. Reza Golobostanfard, A close correlation between nucleation sites, growth and final properties of ZnO nanorod arrays: sol-gelassisted chemical bath deposition process, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14721.
- [18] N. Thanh Son, J.S. Noh, S. Park, Role of ZnO thin film in the vertically aligned growth of ZnO nanorods by chemical bath deposition, *Appl. Surf. Sci.* 379 (2016) 440.
- [19] M. Azizar Rahman, M.R. Phillips, C. Ton-That, Efficient multi-coloured Li-doped ZnO thin films fabricated by spray pyrolysis, *J. Alloy. Compd.* 691 (2017) 339.
- [20] A.S. Enigochitra, P. Perumal, C. Sanjeeviraja, D. Deivamani, M. Boomashri, Influence of substrate temperature on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by cost-effective chemical spray pyrolysis technique, *Superlattices Microstruct.* 90 (2016) 313.
- [21] Z. Shaban, M.H. Majles Ara, S. Falahatdoost, N. Ghaziyani, Optimization of ZnO thin film through spray pyrolysis technique and its application as a blocking layer to improving dye sensitized solar cell efficiency, *Curr. Appl. Phys.* 16 (2016) 131.
- [22] J. Eboothé, A. El Hichou, P. Vautrot, M. Addou, Flow rate and interface roughness of zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis technique, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 632.
- [23] M. Baneto, A. Enesca, Y. Lare, K. Jondo, K. Napo, A. Duta, Effect of precursor concentration on structural, morphological and opto-electric properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis, *Ceram. Int.* 40- (2014) 8397–8404.
- [24] P.H. Vajargah, H. Abdizadeh, R. Ebrahimifarda, M.R. Golobostanfard, Sol–gel derived ZnO thin films: effect of amino-additives, *Appl. Surf. Sci.* 285 (2013) 732.
- [25] V. Khranovskyy, R. Yakimova, F. Karlsson, A.S. Syed, P.-O. Holtz, Z.N. Urgessa, O.S. Oluwafemi, J.R. Botha, Comparative PL study of individual ZnO nanorods, grown by APMOCVD and CBD techniques, *Phys. B* 407 (2012) 1538–1542.
- [26] F. Paraguay, W. Estrada, D.R. Acosta, E. Andrade, M. Miki-Yoshida, Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 350 (1999) 192.
- [27] E. Bacaksiz, M. Parlak, M. Tomakin, A. Ozelcik, M. Karakuz, M. Altunbas, The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films, *J. Alloy. Compd.* 466 (2008) 447.
- [28] N. Lehraki, S. Abed, M.S. Aida, N. Attaf, A. Attaf, C. Poulain, ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: influence of precursor solution, *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) 1283.
- [29] Z. Yamlaoui Alami, M. Salem, M. Gaidi, J. Elkhamkhami, Effect of Zn concentration on structural and optical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis, *Adv. Energy.: Int. J. (AEIJ)* 2 (4) (2015).
- [30] R.S. Gaikwad, P.B. Pol, K.C. Mohite, B.N. Pawar, Effect of concentration of precursor on intrinsic ZnO thin films by spray pyrolysis, *Asian J. Multidiscip. Stud.* 2 (2014) 109.
- [31] K. Ali, A.A. Shah, S. Bilal, A.A. Shah, S. Bilal, A. Haq, Thermodynamic parameters of surface formation of some aqueous salt solutions, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 330 (2008) 28.
- [32] R.J. Lang, Ultrasonic atomization of liquids, *J. Acoust. Soc. Am.* 34 (1962) 6–9.
- [33] M. Pasandideh-Fard, Y.M. Qiao, S. Chandra, J. Mostaghimi, Capillary effects during droplet impact on a solid surface, *Phys. Fluids* 8 (3) (1996) 650.
- [34] O.P. Solonnenko, V.V. Kudinov, A.V. Smirnov, A.N. Cherepanov, V.N. Popov, A.A. Mikhachenko, E.V. Karteae, Micro-metallurgy of Splats: theory, computer simulation and experiment, *JSME Int. J. Ser. B: Fluids Therm. Eng.* 48 (2006) 366.
- [35] M. Abraham, M.C. Abraham, I. Ziogas, Surface tension of liquids from molten nitrate mixtures to water, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 8583.
- [36] A.A. Shah, K. Ali, S. Bilal, Surface tension, surface excess concentration, enthalpy and entropy of surface formation of aqueous salt solutions, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 417 (2013) 183.

Study of spray pyrolysis effects on ZnO thin films characteristics

Abstract:

This work of thesis aims to study the dynamics and thermal properties of ultrasonic spray pyrolysis technique (USP) applied in the field of zinc oxides thin films deposition (ZnO). It covers the principal stages of spray method: (i) starting precursor solution, (ii) intermediate phase of transport and evaporation of droplets, (iii) the thin film formation and its characterizations. The investigation covers three different chemical sources of Zinc (acetate, nitrate and chloride).

In the first part of work, we studied experimentally, the influences of the zinc precursor natural, the concentration of salt and the temperature on the thermophysical properties, namely density, viscosity and surface tension. The measurements showed, for all the solutions, a linear increasing of all the properties with the concentration and a reverse behavior with the temperature. Zinc acetate has been characterized compared to other sources of salts, with significant values of two Reynolds and Weber numbers with a low enthalpy of formation.

In the second part, we modeled the transport and evaporation of a typical droplet of each zinc solution under conventional deposit conditions. Similar trends in the evaporation of droplets formed from different salts with different times and distances were obtained. The evaporation of droplet based on zinc nitrate is important. The presence of solvent in the droplet made delay the crust formation. The hottest medium accelerates the evaporation rate and reduces the displacement distance of the droplet to transforming to powder.

In the last part, ZnO thin films were elaborated by varying the same experimental parameters. Films with a smooth surface can be produced by reducing the viscosity and the surface tension of the starting solution. The film prepared by using zinc acetate has an aspect continuous and smooth, where, the impact of the droplets is broader with 50 μm compared to the zinc nitrate and chloride which was equalizes to 32 and 25 μm respectively. An aspect continuous and smooth of the thin film morphology is obtained by using the 0.05mol/l of concentration and 300°C and 350°C of temperatures.

Keywords: *Ultrasonic spray pyrolysis, Zinc aqueous solution, Thermophysical properties, Droplet Evaporation, ZnO Thin films.*

دراسة تأثير الرش الحراري على خصائص الشرائح الرقيقة ل ZnO

ملخص:

يهدف عمل هذه الأطروحة إلى دراسة الخصائص الحركية و الحرارية لتقنية الرش الحراري فوق صوتي (USP) المطبقة في مجال ترسيب شرائح رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO). هذا العمل يغطي الخطوات الرئيسية لتقنية الرش: (i) المحلول الأولي، (ii) المرحلة الوسيطة لانتقال وتبخر قطرات الرش، (iii) تشكيل الشرائح الرقيقة وخصائصها. البحث يضم ثلاث مصادر كيميائية مختلفة للزنك (اسيتات، نيترات و الكلوريد).

في الجزء الأول من العمل، قمنا بالدراسة التجريبية لتأثير الطبيعة الكيميائية لمحاليل الزنك، تركيز الملح ودرجة الحرارة على الخصائص الفيزيو-حرارية للمحلول، وهي الكثافة، اللزوجة والتوتر السطحي. القياسات بينت، من أجل جميع المحاليل هناك نمو خطي لكافة الخصائص مع التركيز بينما هناك سلوك عكسي مع درجة الحرارة. اسيتات الزنك، مقارنة إلى المصادر الأخرى من الأملاح، يتميز باثنين من القيم الهامة من رقم رينولدز و ويبر مع اونتالبي تشكيل منخفض.

في الجزء الثاني، قمنا بالنمذجة الرقمية لانتقال و تبخر قطرة كنموذج من كل محلول تحت نفس شروط الترسيب المتفق عليها سابقا. لاحظنا أنماط مماثلة من سلوك تبخر قطرة متشكلة من مختلفة الأملاح وذلك مع أزمنة ومسافات مختلفة. وجود المذيب في القطرة يؤدي إلى تأخير تشكيل القشرة حولها. تبخر القطرة الناتجة عن نترات الزنك كان الأهم. سخونة الوسط تسارع معدل التبخر وتقلل مسافة الانتقال التي تحولها إلى مسحوق .

في الجزء الأخير، شرائح رقيقة من أكسيد الزنك (ZnO) تم إعدادها، و ذلك تحت نفس الشروط التجريبية. الشرائح الرقيقة ذات السطح المستمر و الأملس يمكن أن تنتج عن طريق تخفيض اللزوجة والتوتر السطحي للمحاليل الابتدائية. هذا المرأى السطحي يتوافق و الشرائح التي تم إعدادها باستخدام اسيتات الزنك حيث اثر سقوط القطرة على سطح الشريحة أوسع وياخذ القيمة 50 ميكرومتر مقارنة بنترات و كلوريد الزنك التي تساوي إلى 32 و 25 ميكرومتر على التوالي. مورفولوجية سطح الشرائح المستمر و الأملس يمكن الحصول عليها أيضا عند التركيز 0.05مول/ لتر و درجة الحرارة 300 ° م و 350 ° م .

الكلمات الدالة: الرش الحراري فوق صوتي، محلول الزنك المائي، الخصائص الفيزيو-حرارية، تبخر قطرة، شرائح رقيقة ZnO .

Étude de l'influence d'un spray pyrolytique sur les caractéristiques de couches minces de ZnO

Résumé :

Ce travail de thèse a pour objectif d'étudier les propriétés dynamiques et thermiques d'un spray pyrolyse ultrasonique (USP) appliqué au domaine de dépositions des couches minces d'oxydes de zinc (ZnO). L'étude couvre les principales étapes de la méthode spray : (i) la solution précurseur, (ii) la phase intermédiaire de transport et d'évaporation de la gouttelette, (iii) la formation de la couche mince et ses caractérisations. L'investigation regroupe trois sources chimiques de Zinc différentes (acétate, nitrate et chlorure).

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié expérimentalement, les influences de la nature du précurseur de zinc, de la concentration du sel et de la température sur les propriétés thermophysiques de la solution, à savoir la masse volumique, la viscosité et la tension superficielle. Les mesures ont montrés, pour toutes les solutions, une croissance linéaire de toutes les propriétés avec la concentration et un comportement inverse avec la température. L'acétate de zinc s'est caractérisé par rapport aux autres sources de sels, par des valeurs importantes des deux nombres de Reynolds et de Weber et une faible enthalpie de formation.

Dans la deuxième partie, nous avons modélisé le transport et l'évaporation d'une gouttelette typique de chaque solution de zinc sous des conditions de dépôt conventionnelles. Des tendances semblables de l'évaporation des gouttelettes formées de différents sels avec différents temps et distances ont été obtenues. L'évaporation de la gouttelette à base de nitrate de zinc est importante. La présence du solvant dans la goutte a fait retarder la formation de la coquille. Le milieu le plus chaud accélère le taux d'évaporation et réduit davantage la distance de déplacement de la goutte pour se transformer en poudre.

Dans la dernière partie, des couches minces ZnO ont été élaborées en variant les mêmes paramètres expérimentaux. Des films avec une surface lisse peuvent être produits en réduisant la viscosité et la tension superficielle de la solution de départ. Cet aspect de surface continue et lisse coïncide bien avec la couche préparée avec l'acétate de zinc où, l'impact des gouttelettes sur le substrat est plus large, de diamètre $\sim 50 \mu\text{m}$, par rapport à ceux du nitrate et du chlorure de zinc, égales à 32 et 25 μm respectivement. L'aspect continu et lisse de la morphologie de surface des films déposés est obtenu pour la concentration 0.05mol/l et aux températures 300°C et 350 °C.

Mots clés : *Spray pyrolyse ultrasonique, Solution aqueuse de zinc, Propriétés thermophysiques, Evaporation de gouttelette, Couches minces ZnO.*